

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-048548

(43)Date of publication of application : 01.03.1988

(51)Int.Cl.

G03C 7/30

(21)Application number : 61-191986

(71)Applicant : KONICA CORP

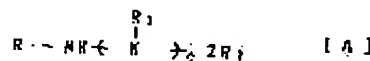
(22)Date of filing : 19.08.1986

(72)Inventor : ISHIKAWA MASAO
KOBOSHI SHIGEHARU
MIYAOKA KAZUYOSHI
KON MASAHIKO
MATSUSHIMA YOKO

(54) COLOR DEVELOPING SOLUTION FOR SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled developing solution capable of controlling a generation of fog even in case of storing it for a long time by incorporating one kind of each two kinds of specific compds. to the titled developing solution respectively.



CONSTITUTION: The color developing solution contains one kind of the compd. shown by formula (A) and one kind of the compd. shown by formula (B) wherein R1 is hydrogen atom, carbamoyl, aryl, alkyl or acyl group, etc., R2 is hydrogen atom, alkyl or aryl group, etc., R3 is hydrogen atom, alkyl or aryl group, R4 and R5 are each hydrogen atom or 1W5C alkyl group. Said compds are usually used in a form of a hydrochloride, a sulfate, a p-toluene sulfonate, an oxalate, a phosphate or an acetate, etc. The compounding amount of the compds. is preferably 0.1W50g, further preferably, 0.3W30g per 1l of the color developing solution. Thus, the color developing solution capable of preventing generation of fog even in case of storing for long time is obtd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-48548

⑬ Int. Cl.⁴
G 03 C 7/30

識別記号 庁内整理番号
Z-7915-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全40頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料用発色現像液

⑯ 特 願 昭61-19186

⑰ 出 願 昭61(1986)8月19日

⑱ 発 明 者	石 川	政 雄	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	小 星	重 治	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	宮 岡	一 芳	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	今	政 彦	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	松 島	陽 子	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑲ 出 願 人	コニカ株式会社		東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	
⑳ 代 理 人	弁理士 坂口 信昭		外1名	

明 細 書

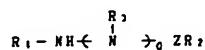
1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料用発色現像液

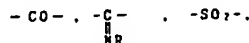
2. 特許請求の範囲

一般式 [A] で示される化合物の少なくとも1種と一般式 [B] で示される化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料用発色現像液。

一般式 [A]



〔式中、R₁は水素原子、カルバモイル基、アール基、アルキル基、アシル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アールスルホニル基、複素環基を表し、R₂は水素原子、アルキル基、アール基、アルコキシ基、アールオキシ基、ヒドロキシ基、複素環基、ヒドラジノ基を表し、R₃は水素原子、アルキル基、アール基を表し、R₂は0又は1であり、R₃が0の時、Zは



-N-を表し、R₃が1のとき、Zは-CO-、
-C(=O)-SO₂-を表す。RはR₃と同義である。〕

一般式 [B]



〔式中、R₄、R₅は水素原子又は炭素数1~5のアールキル基を表す。但し、R₄とR₅が同時に水素原子であることはない。〕

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料用発色現像液に関し、さらに詳しくは、人体に有害で腐蝕物であるヒドロキシルアミンに代わる保護剤を用いたハロゲン化銀カラー写真感光材料用発色現像液に関する。

特開昭63-48548(2)

【発明の背景】

発色現象において、露光されたハロゲン化銀は還元されて銀になると同時に酸化された芳香族第一級アミン現像主薬はカブラーと反応して色染を形成する。この過程で、ハロゲン化銀の還元によって生じたハロゲンイオンが現像液中に溶出し蓄積する。又別には他の処理液中に含まれる重金属イオン等の成分も、所謂バックコンタミによって発色現像液中に持ち込まれて蓄積される。

かかる発色現像に用いられる発色現像液には、通常、その保恒性を増すために亜硫酸塩、又は亜硫酸塩とヒドロキシルアミンの水溶性塩が保恒剤（酸化防止剤）として添加されている。このうち前者のように、亜硫酸塩を単独に使用したものは経時でかぶりの発生が著しいため、後者のように亜硫酸塩とヒドロキシルアミンの水溶性塩を併用することにより、現像液の保恒性を著しく増加させ、かつ経時した現像液によるかぶりの発生を低下させることが行われている。

しかしながらヒドロキシルアミンには次のよう

いる。

さらに、第四に、ヒドロキシルアミンは発色現像液中に重金属イオン（例えば、鉄イオンとか銅イオン等）が混入した際には分解して、アンモニアとなり、カラー感光材料にかぶりを生じ、また写真性能に悪影響がでるという欠点を有している。発色現像液はその経済性及び公害的観点から、近年、低補充化される傾向にあり、さらにコスト低減の目的から炭酸カリウム等の原材料のグレードの低下も行われつつあり、これらのために発色現像液中に蓄積される前記重金属イオンの量は益々増加しつつある。このためヒドロキシルアミンの分解に起因する該第四の問題である「かぶりの発生」はさらに厳しい状況となりつつある。

従って今後店頭での自家処理やカラー現像方式を拡張したカラーコピーを行っていく場合、更には公害上の問題からヒドロキシルアミンに代替する保恒剤の開発が強く望まれている。

ヒドロキシルアミンに代替する保恒剤として、

な欠点ないし不都合がみられる。

即ち、第一にヒドロキシルアミンは人体に害があることが報告されている〔例えば、P.G.Stecher, [The Merck Index An Encyclopedia of Chemical and Drugs] (ザ・メルク・インデックス・アソシエイト・エンサイクロペディア・オブ・ケミカル・アンド・ドラッグス) 8th. Ed. (1953年)〕。

そして、第二に、遊物創物取締法に於いてもヒドロキシルアミン塩を取り扱い販売するには遊物創物の一般販売業の登録及び取り扱い責任者の設置が必要で、取り扱いが極めて不便なものであり、特にアマチュア写真家が自家処理する際には危険が伴うので取り扱いが困難であった。

第三に、ヒドロキシルアミンは一種の黑白現像剤であり、ハロゲン化銀に対して顕現像性を有している。このため、ハロゲン化銀カラー写真感光材料のハロゲン化銀の利用効率が悪く、目的の色濃度を得るにはハロゲン化銀やカブラーをより多く感光材料中に用いなければならない必然性があり、経済的には極めて不利益な存在となつて

2-アニリノエタノール及びジヒドロキシアルケンが、米国特許 3,823,017号、同 3,615,503号で夫々提案されている。しかしこれらはいずれも化合物がそれ自体不安定であり、かつ発色現像液における保恒効果はない。

一方、ヒドロキノンあるいはN-アルキル-p-アミノフェノールを現像主薬として含む現像液（黑白写真用）では、サッカロース（ショ糖）が保恒剤として知られているが、サッカロースは芳香族第一級アミンを現像主薬として含む発色現像液には保恒剤としてほとんど効果が無い。

また、アスコルビン酸及びその誘導体は黑白写真現像液及び発色現像液の保恒剤として知られているが、これらは発色を阻害して著しく色濃度の低下を招く欠点があり、発色現像液ではヒドロキシルアミンに比して劣る。

更には特開昭52-7779号記載のα-ヒドロキシ芳香族アルコール、特開昭52-27638号記載のヒドロキサム酸化合物、同52-143020号記載のα-アミノカルボニル化合物及

特開昭63-48548(3)

び同52-102727号記載の単糖類、同52-140324号記載のアミノ酸誘導体が開示されている。

しかし、単糖類やアミノ酸誘導体は大量に用いた場合、室温においてかなりの保恒性を示すものの、熱によって分解しやすく又公密上好ましくない特性を有している。

そして、 α -アミノカルボニル化合物の代表的化合物としてはD-グルコサミン塩酸塩が知られているが、この化合物はヒドロキシルアミンに比べ保恒性が劣る。

又ヒドロキサム酸化合物は、ヒドロキシルアミンと同程度の保恒性を有しているもののコストが高いという欠点がある。

そこで本発明者は、上記の欠点を解決し、ヒドロキシルアミンに代替する保恒剤を提供すべく、従来から感光材料に含有させる写真用添加剤として知られているヒドラジンについて検討したところ、ヒドロキシルアミンに比べ保恒性が極めて不十分であったり溶解性が悪かったり、あるいは保

恒性はあっても現像性が強く、免色効率が極めて低くなり、とても実用に耐えうるものではなかった。

そこで本発明者はかかるヒドラジンの誘導体について研究を重ねた所、或る特定のヒドラジン誘導体が、かなり高い保恒性を示し、しかも免色効率の低下も少ないことが判った。

しかし本発明者等の更なる検討によれば、このヒドラジン誘導体を含む免色現像液は保存状態で顕著なかぶりが発生することがわかった。

【発明の目的】

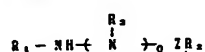
本発明の目的は、上記の欠点を解決し、人体に無害で取扱い容易な保恒剤を含み、かつ長期間保存してもかぶりの発生が抑制される免色現像液を提供することを目的とする。

【問題点を解決するための手段】

上記目的を達成する本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料用免色現像液は一般式[A]で示される化合物の少なくとも1種と一般式[B]で示される化合物の少なくとも1種を含有するこ

とを特徴とする。

一般式[A]



【式中、 R_1 は水素原子、カルバモイル基、アリール基、アルキル基、アシル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、複素環基を表し、 R_2 は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、複素環基、ヒドラジノ基を表し、 R_3 は水素原子、アルキル基、アリール基を表し、 Z は0又は1であり、

Z が0の時、 Z は $-CO-$ 、 $-\overset{\overset{R}{|}}{C}-$ 、 $-SO_2-$ 、

$-\overset{\overset{R}{|}}{N}-$ を表し、

Z が1のとき、 Z は $-CO-$ 、 $-\overset{\overset{R}{|}}{C}-$ 、 $-SO_2-$ を表す。 R は R_2 と同族である。】

一般式[B]



【式中、 R_4 、 R_5 は水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表す。但し、 R_4 と R_5 が同時に水素原子であることはない。】

【発明の作用】

従来ヒドラジンは感光材料の写真用添加剤として知られているが、例えば或る種のヒドラジン誘導体は米国特許3,227,552号、特開昭55-52020号、同55-90940号、同56-67843号、同53-20321号、同53-20332号、同60-140340号に記載のように主に感光材料に添加され、写真製版の超硬調化形成法に用いられたり、あるいは直接ボジ用かぶり剤として用いられたりしていた。

また米国特許3,141,771号においては或る種のヒドラジン誘導体がリバーサル処理でアルデヒドスキャンベンジャーとして用いられていた。

ところが、本発明者の研究によれば、或る特定

特開昭63-48548(4)

のヒドラジン誘導体が高い保恒性を示すことを見出した。しかしこのヒドラジン誘導体は、これを含む発色現像液が保存中にかぶりが発生するという問題を生じることが判明した。このことは、おそらく保存中にヒドラジン及びある種の誘導体が分解し、その分解物例えばアンモニウム等により、かぶりが発生しやすいものと思われる。

このような問題を解決するため本発明者は特定のヒドラジン誘導体とヒドロキシルアミン誘導体を組合せ使用した所、上記の分解物に起因すると思われるかぶりの問題を解決できることを見出したものである。しかも本発明によれば、保恒性が相乗的に向上するという、思くべき作用効果が見られることが判った。

基は置換基を有するものを含む。基置換基も置換基を有するものを含む、例えばハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子）、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（例えばエトキシカルボニル基）、カルバモイル基（例えばカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、プロトキシ基）、スルホ基、アルキルスルホニル基（例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基）、スルファモイル基（例えばスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基）、アミノ基（例えばアミノ基、ジメチルアミノ基）、ピペリジノ基、モルフォリノ基、アミド基（例えばアセチルアミド基、ベンゾイルアミド基）、ビニル基、アリール基（例えばフェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、p-スルホフェニル基）、アンモニウム基（例えばメタメチルアンモニウム基、メタエチルアンモニウム基）、ホスホニウム基（例えばトリフェニルホスホニウム基）等が挙げられる。

【発明の構成】

以下、本発明について詳説する。

先ず、前記一般式【A】について説明する。

R₁が表すカルバモイル基は、置換しているものを含み、例えばカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N,N-テトラメチレンカルバモイル基等の各基が挙げられる。

R₁が表すアリール基としては、置換しているものを含み、例えばフェニル基、p-メトキシフェニル基、p-アミノフェニル基、p-ヒドラジノフェニル基、o-アミノフェニル基、p-スルホフェニル基、2,5-ジスルホフェニル基、p-トリル基、p-スルファモイルフェニル基、p-カルボキシフェニル基、p-グアニジノフェニル基等の各基が挙げられる。

R₁が表すアルキル基としては直鎖・分岐・環状の基を含み、例えばメチル基、エチル基、イソブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の各基が挙げられ、これらアルキル

R₁が表すアシル基としては脂肪族及び芳香族のものを含み、例えばアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、p-スルホベンゾイル基、p-N,N-ジメチルアミノベンゾイル基、p-カルボキシベンゾイル基、o-ヒドロキシベンゾイル基等の各基が挙げられる。

R₁が表すスルファモイル基は、置換を有しているものを含み、例えばスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基等の各基が挙げられる。

R₁が表すアルキルスルホニル基としては、例えばメタンスルホニル基、ベンジルスルホニル基等の各基があり、R₁が表すアリールスルホニル基としては、例えばベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、p-カルボキシベンゼンスルホニル基等の各基が挙げられる。

R₁が表す複素環基としては、飽和系及び不飽和系のものを含み、例えばフリル基、チエニル基、ビリジル基、スルホビリジル基、ピリミジル基、

特開昭63-48548(5)

イミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基等の各基が挙げられる。

次にR₂が表すアルキル基、アリール基及び複素環基は、R₁が表すアルキル基、アリール基及び複素環基と同様であり、R₁に有する置換基と同様の置換基を有するものを含む。R₂が表すアルコキシ基は、置換基を有するものを含み、例えばメトキシ基、エトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、3-スルホプロポキシ基等が挙げられる。

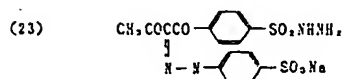
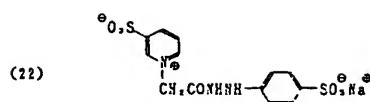
R₂が表すアリールオキシ基としては、置換基を有するものを含み、例えばフェノキシ基等が挙げられる。

次にR₃が表すアルキル基及びアリール基はR₁が表すアルキル基及びアリール基と同様であり、R₁に有する置換基と同様の置換基を有するものを含む。

以下、本発明に用いられるヒドラジン誘導体の具体的化合物を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

[例示化合物]

- (1) $\text{NH}_2\text{NHCNH}_2 \cdot \text{HCl}$
- (2) $\text{NH}_2\text{NHCNH}_2$
- (3) $\text{NH}_2\text{NHCNH}_2$
- (4) $\text{NH}_2\text{NHCNHCH}_3$
- (5) $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CNHNH}_2]\text{Cl}_2$
- (6) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNH}_2$
- (7) $\text{NH}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$
- (8) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$
- (9) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2-\text{NHNH}_2$
- (10) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHNH}_2$
- (11) $\text{SO}_3\text{H}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{Na})-\text{NHNH}_2$
- (12) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$
- (13) $\text{SO}_3\text{Na}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHNH}_2$
- (14) $\text{NaO}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHNHC}-\text{CH}_3$
 $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COONa}$
- (15) $\text{NaO}_2\text{S}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NHNH}_2$
- (16) $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHNH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$
- (17) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHNH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHNHSO}_2\text{CH}_3$
 HCl
- (18) $\text{NaO}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{Na})-\text{NHNHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$
- (19) $\text{NaO}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{Na})-\text{NHNHCCH}_3$
 O
- (20) $\text{NaO}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{Na})-\text{NHNHC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COONa}$
 O
- (21) $\text{H}_2\text{NHNCHN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCNHNH}_2 \cdot 2\text{HCl}$
 O



特開昭63-48548(6)

これらの化合物は通常、塩酸塩、硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、硝酸塩、リン酸塩、酢酸塩等の塩のかたちで用いられる。

上記化合物は単独で発色現象液に添加してもよいし、2種以上組合せて添加することもできる。

添加量は発色現象液1ℓ当たり0.1g~50gが好ましく、より好ましくは0.3g~30gの範囲である。

次に本発明の発色現象液に前記一般式〔A〕で示されるヒドラジン誘導体と共に併用される前記一般式〔B〕で示されるヒドロキシルアミン誘導体について説明する。

一般式〔B〕中、 R_4 、 R_5 は水素原子、又は炭素数1~5のアルキル基で該アルキル基は置換基を有するものを含む。但し、 R_4 と R_5 が同時に水素原子であることはない。

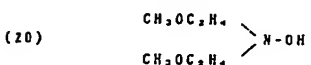
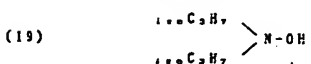
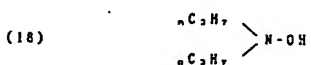
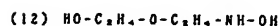
置換基としては、スルホン酸基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基等）、カルボキシ基、アミノ基等

が挙げられ、これらについては例えば米国特許3,287,125号、同3,293,034号、同3,287,124号等に記載のあるヒドロキシルアミン類が挙げられる。

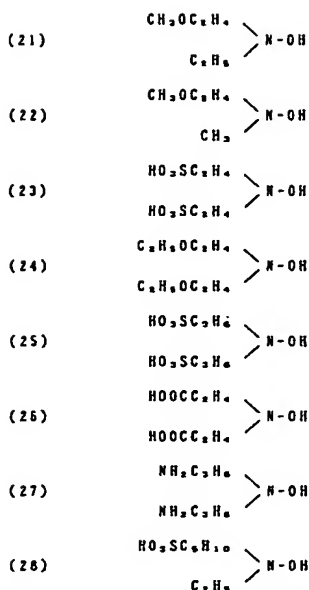
一般式〔B〕で示される化合物の中でも好ましいものは、 R_4 と R_5 の一方が水素原子で他方が低級アルキル基のものである。

以下一般式〔B〕で示される好ましい具体的例示化合物を示す。

- (1) $CH_3-NH-OH$
- (2) $C_2H_5-NH-OH$
- (3) $iso-C_3H_7-NH-OH$
- (4) $C_3H_7-NH-OH$
- (5) $HO-CH_2-NH-OH$
- (6) $CH_3-O-C_2H_4-NH-OH$
- (7) $HO-C_2H_4-NH-OH$
- (8) $HOOC-C_2H_4-NH-OH$
- (9) $HO_2S-C_2H_4-NH-OH$
- (10) $N_2H-C_2H_4-NH-OH$
- (11) $C_2H_5-O-C_2H_4-NH-OH$



特開昭63-48548(7)



これらの化合物は通常、塩酸塩、硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、硝酸塩、リン酸塩、酢酸塩

等の塩のかたちで用いられる。

発色現像液中の上記の一般式[B]で示される化合物の濃度は、通常、例えば0.1g/l～50g/lが好ましく、より好ましくは0.3g/l～30g/lであり、特に好ましくは0.5g/l～20g/lである。

又上記の化合物は2種又はそれ以上併用してもよい。

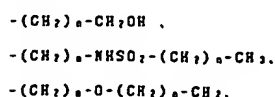
一般式[A]で示される化合物と一般式[B]で示される化合物との割合比率は1:100～50:1が好ましく、より好ましくは1:50～25:1である。

本発明において併用できる保恒剤としては一般式[A]、[B]に示される化合物以外に亜硫酸塩等が挙げられる。亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム等が挙げられ、添加量は発色現像液1l当たり 2×10^{-4} モル以上、好ましく 5×10^{-4} モル以上で、 2×10^{-1} モル以下、好ましくは 1×10^{-1} モル以下である。

本発明の発色現像液に用いられる発色現像主薬としては、水溶性基を有するp-フェニレンジアミン系化合物が本発明の効果を有する観点から好ましい。

水溶性基を有するp-フェニレンジアミン系化合物は、N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン等の水溶性基を有しないp-フェニレンジアミン系化合物に比べ、感光材料の汚染がなく、かつ皮膚についても皮膚がカブレにくいという長所を有するばかりでなく、特に本発明において一般式[A]で表される化合物及び一般式[B]で表される化合物と組合せることにより、本発明の目的を効果的に達成することができる。

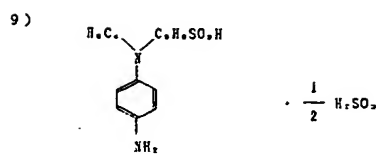
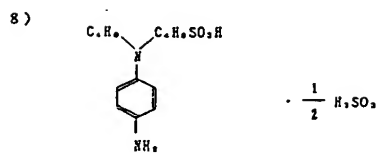
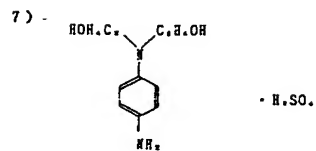
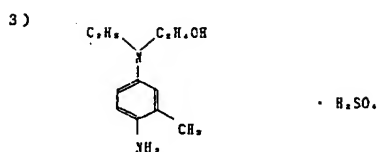
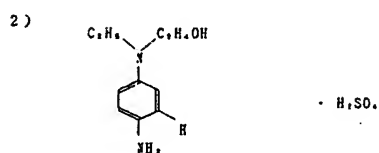
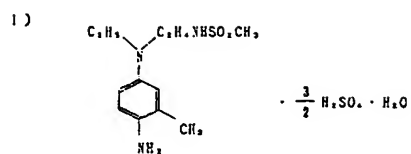
前記水溶性基は、p-フェニレンジアミン系化合物のアミノ基またはベンゼン核上に少なくとも1つ有するものが挙げられ、具体的水溶性基としては、



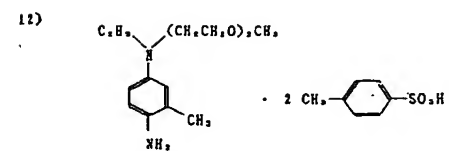
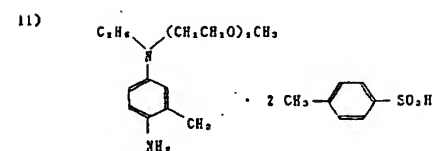
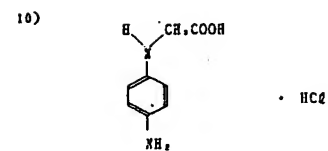
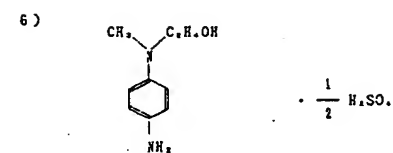
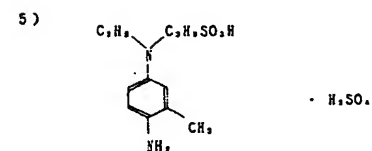
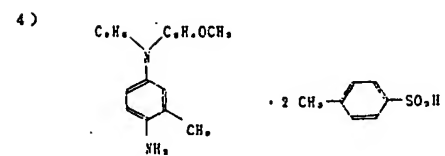
$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$ (n及びmはそれぞれ0以上の整数を表す。)、 $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基等が好ましいものとして挙げられる。

本発明に好ましく用いられる発色現像主薬の具体的例示化合物を以下に示す。

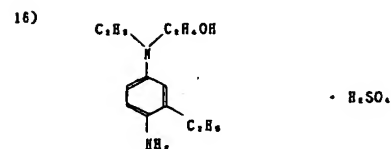
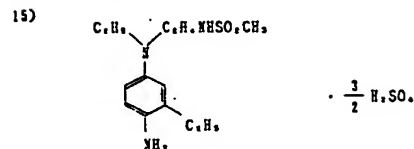
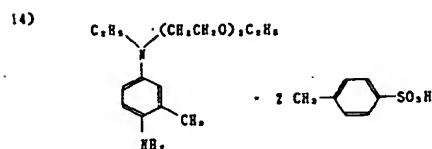
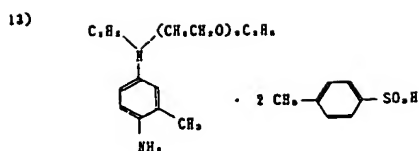
〔例示発色現象主質〕



特開昭63-48548(8)



特開昭63-48548(9)



上記発色現像主剤は通常、塩酸塩、硫酸塩、
p-トルエンスルホン酸塩等の塩のかたちで用いら
れ、通常発色現像液1ℓ当り $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-1}$
モルの範囲で使用することが好ましいが、迅速発
現の観点から発色現像液1ℓ当り $1.5 \times 10^{-3} \sim$
 2×10^{-1} モルの範囲がより好ましい。

本発明の発色現像液には上記成分の他に以下の
現像液成分を含有させることができる。

アルカリ剤として、例えば炭酸ナトリウム、炭
酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウ
ム、ケイ酸塩、メタボウ酸ナトリウム、メタボウ
酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリ
ウム、ホウ砂等を単独で又は組合せて用いること
ができる。さらに潤滑上の必要性から、あるいは
イオン強度を高くするため等の目的で、リン酸水
素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、重炭酸
ナトリウム、重炭酸カリウム、ホウ酸塩等各種の
塩類を使用することができる。

また、必要に応じて、無機及び有機のかぶり防
止剤を添加することができる。

更にまた、必要に応じて、現像促進剤も用いら

れることができる。現像促進剤としては米国特許
2,648,604号、同 3,871,247号、特公昭44-9
503号公報で代装される各種のピリジニウム化
合物や、その他のカチオン性化合物、フェノサフ
ラニンのようなカチオン性色素、硝酸タリウムの
加し中性塩、米国特許 2,533,980号、同 2,531,8
32号、同 2,850,970号、同 2,577,127号及び特公
昭44-9504号公報記載のポリエチレングリ
コールやその誘導体、ポリチオエーテル類等のノ
ニオン性化合物、特公昭44-9509号公報記
載の有機溶剤や有機アミン、エタノールアミン、
エチレンジアミン、ジエタノールアミン、トリエ
タノールアミン等が含まれる。また米国特許 2,3
04,825号に記載されているベンジルアルコール、
フェネチルアルコール及びこのほか、アセチレ
ングリコール、メチルエチルケトン、シクロヘキサ
ノン、チオエーテル類、ピリジン、アンモニア等
が挙げられる。

さらに、本発明の発色現像液には、必要に応じ
て、エチレングリコール、メチルセロソルブ、メ

タノール、アセトン、ジメチルホルムアミド、 β -シクロデキストリン、その他特公昭47-33378号、同44-9509号各公報記載の現像主薬の溶解度を上げるための有機溶剤を使用することができる。

更に、現像主薬とともに補助現像剤を使用することもできる。これらの補助現像剤としては、例えばN-メチル-p-アミノフェノールヘキサフルエート(メトール)、フェニドン、N,N'-ジエチル-p-アミノフェノール塩酸塩、N,N,N',N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩等が知られており、その添加量としては通常0.01g～10g/lが好ましい。この他にも、必要に応じて銀合カプラー、かぶらせ剤、カラーダカプラー、現像抑制剤放出型のカプラー(いわゆるDIRカプラー)、また現像抑制剤放出化合物等を添加することができる。

さらにまた、その他ステイン防止剤、スラッジ防止剤、重層効果促進剤等各種添加剤を用いることができる。

ロキシエチルアミノ、ジ(β-ヒドロキシエチル)アミノ、β-スルホエチルアミノ、N-(β-スルホエチル)-N'-メチルアミノ、N-(β-ヒドロキシエチル)-N'-メチルアミノ等)、アリールアミノ基(例えばアニリノ、o-, m-, p-スルホアニリノ、o-, m-, p-クロロアニリノ、o-, m-, p-トルイジノ、o-, m-, p-カルボキシアニリノ、o-, m-, p-ヒドロキシアニリノ、スルホナフチルアミノ、o-, m-, p-アミノアニリノ、o-, m-, p-アニジノ等)を要す。Mは水素原子、ナトリウム、カリウム、アンモニウム又はリチウムを要す。

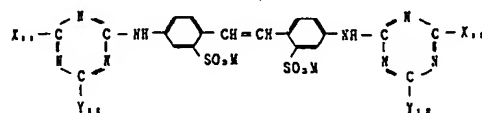
具体的には、下記の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

以下余白

特開昭63-48548(10)

本発明の発色現象液には、トリアジルスチルベン系発光増白剤を用いることが好ましく、該トリアジルスチルベン系発光増白剤としては、下記一般式〔I〕で示される化合物が好ましく用いられる。

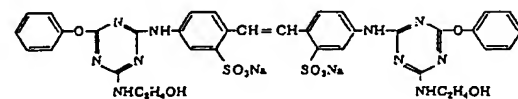
一般式〔I〕



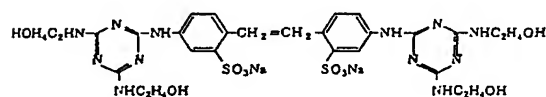
式中、 $X_{1,1}$ 、 $X_{1,2}$ 、 $Y_{1,1}$ 及び $Y_{1,2}$ はそれぞれ水酸基、塩素又は臭素等のハロゲン原子、メルホリノ基、アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、メトキシエトキシ等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ、p-スルホフェノキシ等)、アルキル基(例えばメチル、エチル等)、アリール基(例えばフェニル、メトキシフェニル等)、アミノ基、アルキルアミノ基(例えばメチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ジメチルアミノ、シクロヘキシルアミノ、β-ヒド

(例示化合物)

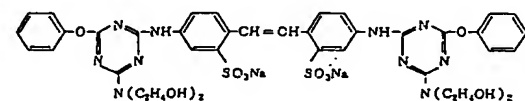
(1)



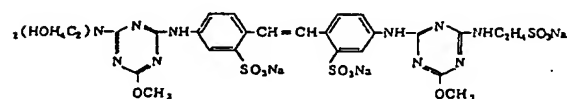
(2)



(3)

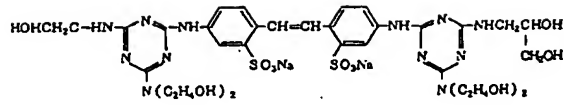


(4)

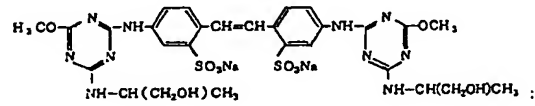


特開昭63-48548(11)

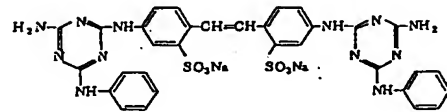
(5)



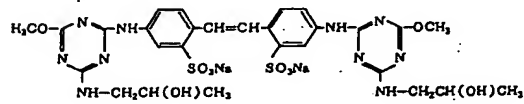
(6)



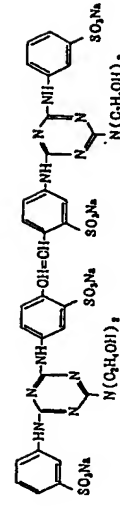
(7)



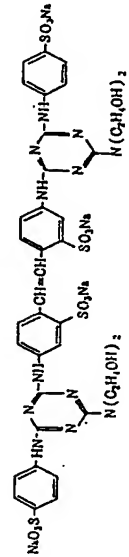
(8)



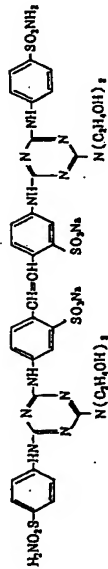
(9)



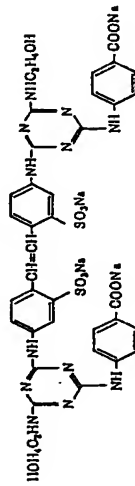
(10)



(11)

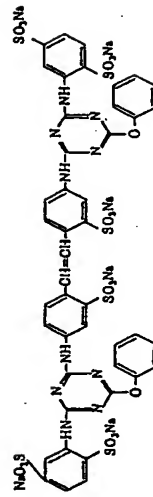


(12)

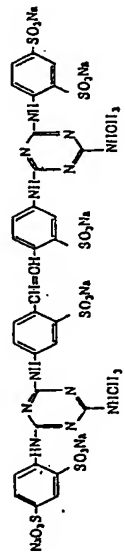


/ 06 /

(13)



(14)

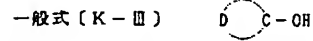
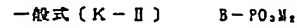
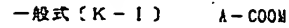


特開昭63-48548(12)

これらトリアジルスチルベン系増白剤は、例えば化成品工業協会編「増光増白剤」(昭和51年8月発行)8頁に記載されている通常の方法で合成することができる。

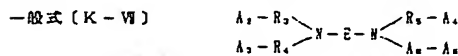
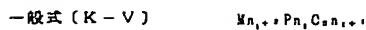
これらトリアジルスチルベン系増白剤は、本発明の発色現象液1g当たり0.2~20gの範囲で好ましく使用され、特に好ましくは0.4~10gの範囲である。

本発明に用いられる発色現象液には下記一般式〔K-I〕、〔K-II〕、〔K-III〕で示されるキレート剤を含有させることが好ましい。

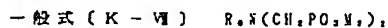


式中、A及びBは各々一価の基もしくは原子を表し、無機物であってもよいし、有機物であってもよい。Dは置換基を有してもよい芳香族環又は複素環を表し、Mは水素原子又はアルカリ金属原子を表す。

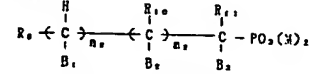
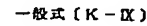
前記一般式〔K-I〕、〔K-II〕又は〔K-III〕で示されるキレート剤は下記一般式〔K-IV〕~〔K-XV〕のいずれかで示される化合物である。



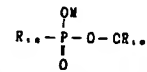
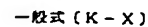
式中、Eは置換または未置換のアルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、 $-\text{R}_1\text{OR}_2$ 、 $-\text{R}_1\text{OR}_2\text{OR}_3$ 又は $-\text{R}_1\text{ZR}_2$ を表し、Zは $>\text{N}-\text{R}_1-\text{A}_1$ 又は $>\text{N}-\text{A}_1$ を表し、 $\text{R}_1\sim\text{R}_4$ は各々置換または未置換のアルキレン基を表し、 $\text{A}_1\sim\text{A}_4$ は各々水素原子、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOM}$ 又は $-\text{PO}_3\text{M}_2$ を表し、Mは水素原子又はアルカリ金属原子を表し、 m_1 は3~6の整数、 n_1 は2~20の整数を表す。



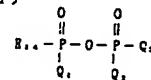
式中、 R_1 は低級アルキル基、アリール基、アラルキル基又は含窒素6員環基(置換基として $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 又は $-\text{COOM}$ を有していてもよい)を表し、Mは水素原子又はアルカリ金属原子を表す。



式中 $\text{R}_1\sim\text{R}_{11}$ は各々水素原子、 OH 、低級アルキル(未置換または置換基として $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOM}$ 又は $-\text{PO}_3\text{M}_2$ を有していてもよい)を表し、 $\text{B}_1\sim\text{B}_3$ は各々水素原子、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{PO}_3(\text{M})_2$ 又は $-\text{N}(\text{J})_2$ を表し、Jは水素原子、低級アルキル基、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 又は $-\text{PO}_3\text{M}_2$ を表し、Mは水素原子又はアルカリ金属原子を表し、 n_2 及び m_2 は各々0又は1を表す。

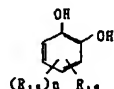


式中、 R_{12} 及び R_{13} は各々水素原子、アルカリ金属原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ のアルキル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ のアルケニル基又は環状アルキル基を表す。

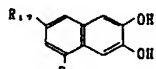


式中、 R_{11} は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ のモノアルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ のジアルキルアミノ基、アミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ のアリロキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ のアリアルアミノ基及びアミルオキシ基を表し、 $Q_1 \sim Q_4$ は各々 $-OH$ 、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルコキシ基、 $-OM$ (M はカチオンを表す)、アミノ基、モルポリノ基、環状アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリアルアミノ基又はアルキルオキシ基を示す。

一般式 (K-XII)



一般式 (K-XIII)



式中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} は各々水素原子、ハロゲン原子、スルホン酸基、置換または未置換の炭素原子数1~7のアルキル基、 $-OR_{11}$ 、 $-COOR_{12}$ 、 $-CONR_{13}$ 又は置換もしくは

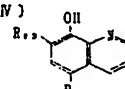
塩を表し、 W_1 、 Z および Y はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、カルボン酸基、リン酸基、スルホン酸基もしくはそれらの塩、アルコキシ基又はアルキル基を表す。また n_1 は0又は1、 n_2 は1~4の整数、 l_1 は1又は2、 p_1 は0~3の整数、 q_1 は0~2の整数を表す。

前記一般式 (K-IV) ~ (K-XV) で示されるキレート剤の具体例としては次のものがあげられる。

特開昭63-48548(13)

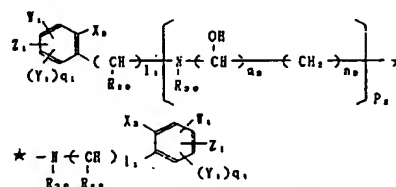
は未置換のフェニル基を表す。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} は各々水素原子または炭素原子数1~13のアルキル基を表す。 n は1~3の整数を表す。 R_{11} は同一でも異なってもよい。 R_{11} は好ましくはスルホン酸基である。

一般式 (K-XIV)



式中、 R_{11} 及び R_{12} は水素原子、ハロゲン原子又はスルホ基を表す。

一般式 (K-XV)



式中、 R_{11} 及び R_{12} は各々水素原子、リン酸基、カルボン酸基、 $-CH_2COOH$ 、 $-CH_2PO_3H_2$ 、 H 又はそれらの塩を表し、 X は水酸基又はその

〔例示キレート剤〕

(1) $Na_2P_2O_7$ (2) $Na_2P_2O_6$

(3) $H_2P_2O_7$ (4) $H_2P_2O_6$

(5) $Na_2P_2O_7$

(6) $NaOOCCH_2 > NCH_2CH_2N < CH_2COOH$
 $HOOCCH_2 > NCH_2CH_2N < CH_2COONa$

(7) $HOOCCH_2 > NCH_2CH_2NCH_2CH_2N < CH_2COOH$
 $HOOCCH_2 > NCH_2CH_2NCH_2CH_2N < CH_2COONa$

(8) $HY < CH_2COOH$
 $HY < CH_2COOH$

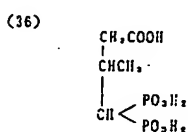
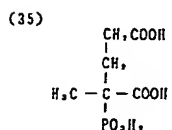
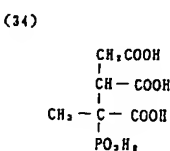
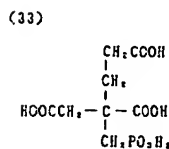
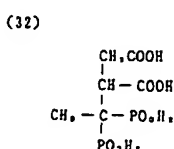
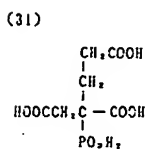
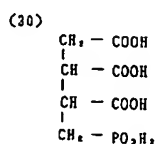
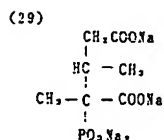
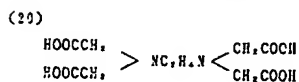
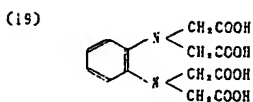
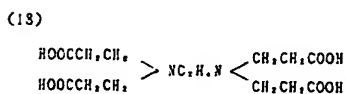
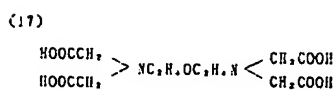
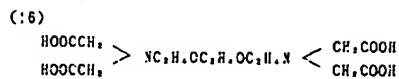
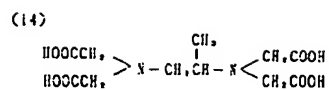
(9) $H-N < C_2H_4COOH$
 $H-N < C_2H_4COOH$

(10) $CH_2N < CH_2COOH$
 $CH_2N < CH_2COOH$

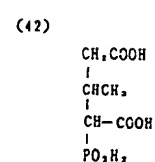
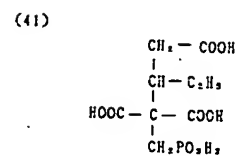
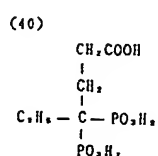
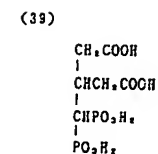
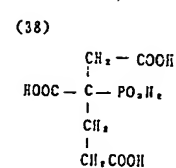
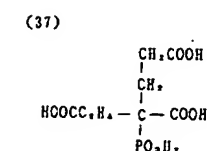
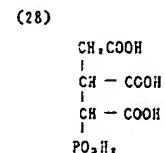
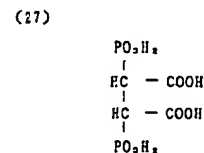
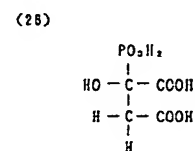
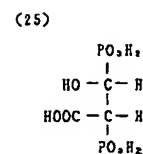
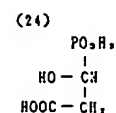
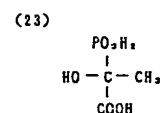
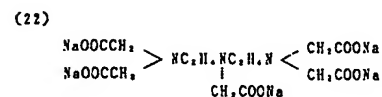
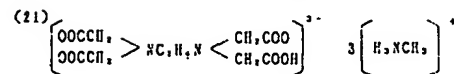
(11) $HOC_2H_4N < CH_2COOH$
 $HOC_2H_4N < CH_2COOH$

(12) $N < CH_2COOH$
 $N < CH_2COOH$
 $N < CH_2COOH$

(13) $H < CH_2COOH$
 $H < CH_2COOH$
 $H < CH_2COOH$
 $H < CH_2COOH$

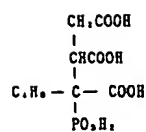


特開昭63-48548 (14)

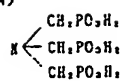


特開昭63-48548(15)

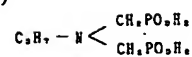
(43)



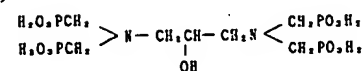
(44)



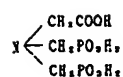
(49)



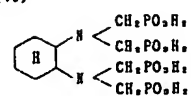
(50)



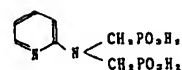
(45)



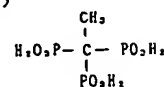
(46)



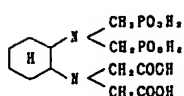
(51)



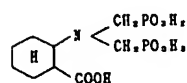
(52)



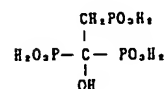
(47)



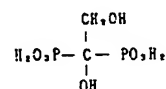
(48)



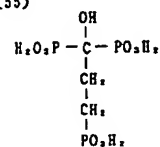
(53)



(54)



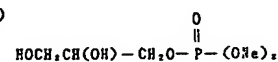
(55)



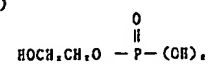
(56)



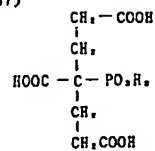
(60)



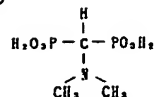
(61)



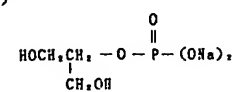
(57)



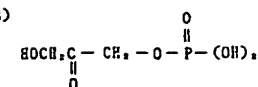
(58)



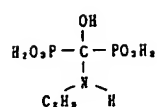
(62)



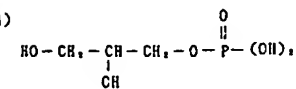
(63)



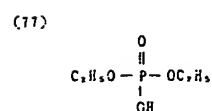
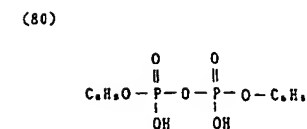
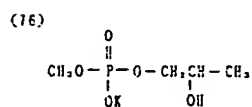
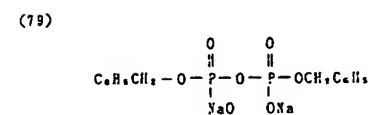
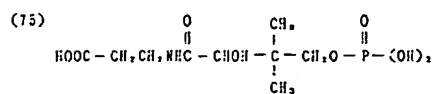
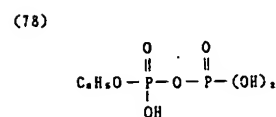
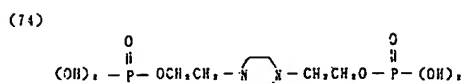
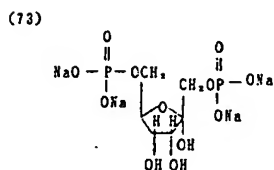
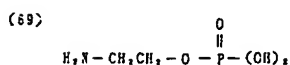
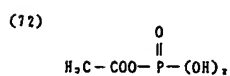
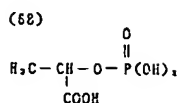
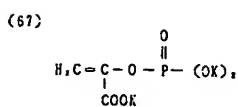
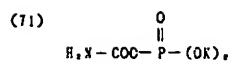
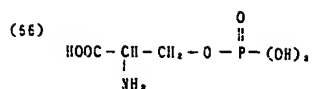
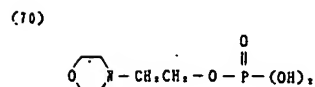
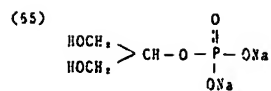
(59)



(64)

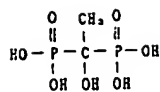


特開昭63-48548(16)

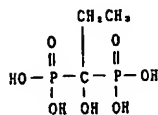


特開昭63-48548(17)

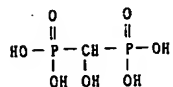
(81)



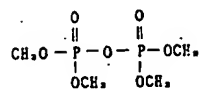
(82)



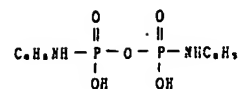
(83)



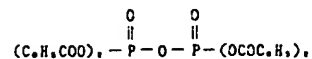
(84)



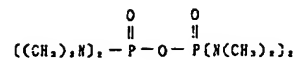
(85)



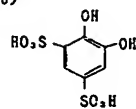
(86)



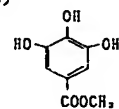
(87)



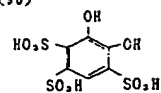
(88)



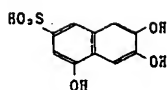
(89)



(90)



(91)



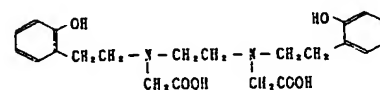
(92)



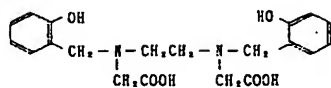
(93)



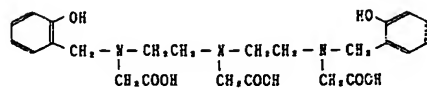
(97)



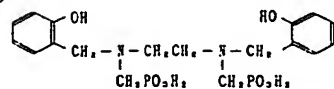
(94)



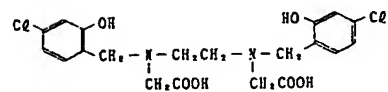
(95)



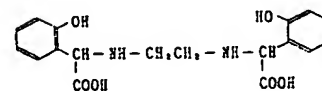
(96)



(98)

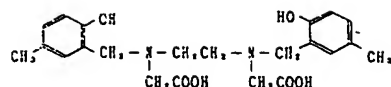


(99)

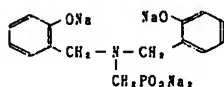


特開昭63-48548(18)

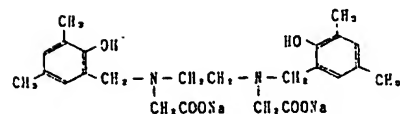
(100)



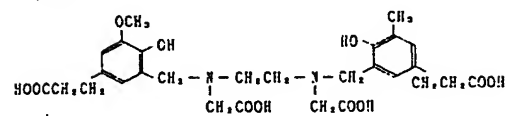
(101)



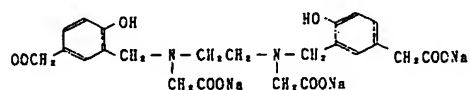
(102)



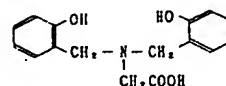
(103)



(104)



(105)



本発明において、一般式〔K-IV〕、〔K-V〕、〔K-VI〕、〔K-VII〕、〔K-IX〕、〔K-XI〕又は〔K-XV〕で示されるキレート剤を用いることがより有効であり、更に好ましくは、一般式〔K-VI〕、〔K-VII〕又は〔K-XV〕で示されるキレート剤を用いることである。本発明において、特に好ましくは例示キレート剤(6)、(7)、(14)、(19)、(31)、(44)、(81)、(82)、(99)、(94)又は(99)で示されるキレート剤を用いることである。これらのキレート剤は2種以上併用して用いることもできる。

本発明に用いられる上記一般式〔K-I〕～〔K-III〕のいずれかで示されるキレート剤は発色現像液100g当たり 1×10^{-4} モル～1モルの範囲で添加することが好ましく、より好ましくは 2×10^{-4} ～ 1×10^{-3} モルの範囲で添加することができ、更に好ましくは 5×10^{-4} ～ 5×10^{-3} モルの範囲で添加することができる。

上記発色現像液の各成分は、一定の水に順次添加、攪拌して調製することができる。この場合水に対する溶解性の低い成分はトリエタノールアミン等の前記有機溶剤等と混合して添加することができる。またより一般的には、それぞれが安定に共存し得る複数の成分を濃厚水溶液、または固体状態で小容量に予め調製したものを水中に添加、攪拌して調製し、本発明の発色現像液として得ることができる。

本発明の発色現像液は任意のpH域で使用できるが、迅速処理の観点からpH 9.5～12.0であることが好ましく、より好ましくはpH 9.8～12.0、特に好ましくは10.0～11.5で用いられる。

本発明の発色現像液を用いた発色現像の処理温度は、30℃以上、50℃以下が好ましく、高い限、短時間の迅速処理が可能となり好ましいが、逆に保恒性が劣化しやすいという問題もあり、より好ましくは30℃以上45℃以下がよい。

本発明の発色現像液を用いて発色現像処理した後は、定着能を有する処理液で処理するが、該定

特開昭63-48548(19)

溶解を有する処理液が定着液である場合、その前に漂白処理が行われる。該漂白工程に用いる漂白液もしくは漂白定着液において使用される漂白剤としては有機酸の金属錯塩が好ましく用いられ、該金属錯塩は、現像によって生成した金属像を酸化してハロゲン化銀にかえると同時に発色剤の未発色部を発色させる作用を有するもので、その構造はアミノポリカルボン酸または尿酸、クエン酸等の有機酸で鉄、コバルト、銅等の金属イオンを配位したものである。このような有機酸の金属錯塩を形成するために用いられる最も好ましい有機酸としては、ポリカルボン酸またはアミノポリカルボン酸が挙げられる。これらのポリカルボン酸またはアミノポリカルボン酸はアルカリ金属塩、アンモニウム塩もしくは水溶性アミン塩であってもよい。

これらの具体的代表例としては次のようなものを挙げることができる。

- [1] エチレンジアミンテトラ酢酸
- [2] ジエチレントリアミンペンタ酢酸

- [17] エチレンジアミン-N-(β-オキシエチル)-N,N',N'-トリ酢酸ナトリウム塩
- [18] プロピレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム塩
- [19] ニトリロトリ酢酸ナトリウム塩
- [20] シクロヘキサンジアミンテトラ酢酸ナトリウム塩

使用される漂白液は、前記の如き有機酸の金属錯塩を漂白剤として含有すると共に、種々の添加剤を含むことができる。添加剤としては、とくにアルカリハライドまたはアンモニウムハライド、例えば臭化カリウム、臭化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化アンモニウム等の再ハロゲン化剤、金属塩、キレート剤を含有させることが望ましい。また尿酸塩、尿酸塩、炭酸塩、磷酸塩等のpH緩衝剤、アルキルアミン類、ポリエチレンオキサイド類等の通常漂白液に添加することが知られているものを適宜添加することができる。

更に、定着液及び漂白定着液は、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、

- [3] エチレンジアミン-N-(β-オキシエチル)-N,N',N'-トリ酢酸
- [4] プロピレンジアミンテトラ酢酸
- [5] ニトリロトリ酢酸
- [6] シクロヘキサンジアミンテトラ酢酸
- [7] イミノジ酢酸
- [8] ジヒドロキシエチルグリシンクエン酸 (または酒石酸)
- [9] エチルエーテルジアミンテトラ酢酸
- [10] グリコールエーテルアミンテトラ酢酸
- [11] エチレンジアミンテトラプロピオン酸
- [12] フェニレンジアミンテトラ酢酸
- [13] エチレンジアミンテトラ酢酸ジナトリウム塩
- [14] エチレンジアミンテトラ酢酸テトラ(トリメチルアンモニウム)塩
- [15] エチレンジアミンテトラ酢酸テトラナトリウム塩
- [16] ジエチレントリアミンペンタ酢酸ペンタナトリウム塩

メタ亜硫酸アンモニウム、メタ亜硫酸カリウム、メタ亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩や過酸、過酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、酢酸、酢酸ナトリウム、水酸化アンモニウム等の各種の塩から成るpH緩衝剤を単独あるいは2種以上含むことができる。

漂白定着液(浴)に漂白定着補充剤を補充しながら処理を行う場合、該漂白定着液(浴)にチオ硫酸塩、チオン酸塩又は亜硫酸塩等を含有せしめてもよいし、該漂白定着補充液にこれらの塩類を含有せしめて処理浴に補充してもよい。

漂白液や漂白定着液の活性度を高めるために漂白定着液中及び漂白定着補充液の貯蔵タンク内で所望により空気の吹き込み、又は酸霧の吹き込みを行ってもよく、あるいは適当な酸化剤、例えば過酸化水素、臭素酸塩、過硫酸塩等を適宜添加してもよい。

本発明に好ましく用いられる漂白定着液のpHは3.0～8.0が好ましく、より好ましくは4.0～

8.0の範囲である。

なお漂白定着処理後の水洗又は水洗代替安定液による処理においてはもちろん定着液及び漂白定着液等の可溶性銀結晶を含有する処理液から公知の方法で銀回収してもよい。例えば電気分解法（仏国特許 2,283,687号）、沈澱法（特開昭52-73037号、独国特許 2,331,220号）、イオン交換法（特開昭51-17114号、独国特許 2,548,237号）及び金属回収法（英特許 1,353,805号）などが有効に利用できる。

本発明の発色現像液を用いた発色現像処理後、漂白及び定着（又は漂白定着）処理した後は水洗を行わず安定処理することもできるし、水洗処理し、その後安定処理してもよい。以上の工程の他に硬膜、中和、黒白現像、反転、少量水洗工程等、必要に応じて既知の補助工程が付加えられてもよい。好ましい処理方法の代表的具体例を挙げると、下記の諸工程が含まれる。

- (1) 発色現像→漂白定着→水洗
- (2) 発色現像→漂白定着→少量水洗→水洗

ム、反転カラーペーパー等のカラー写真感光材料に適用できる。

本発明の発色現像液によって処理される感光材料には特別の制限はない。例えばハロゲン化銀粒子の結晶は、正常品でも双晶でもその他でもよく、[1.0.0]面と[1.1.1]面の比率は任意のものが使用できる。更に、これらのハロゲン化銀粒子の結晶構造は、内部から外部まで均一なものであっても、内部と外部が異質の層状ないし相状構造（コア・シェル型）をしたものであってもよい。また、これらのハロゲン化銀は潜像を主として表面に形成する型のものでも、粒子内部に形成する型のものでもよい。さらに平板状ハロゲン化銀粒子（特開昭58-113934号、特開昭59-170070号参照）を用いたものであってもよい。

上記ハロゲン化銀粒子は、実質的に単分散性のものが好ましく、これは、酸性法、中性法またはアンモニア法等のいずれの調製法により得られたものでもよい。

特開昭63-48548(20)

- (3) 発色現像→漂白定着→水洗→安定
- (4) 発色現像→漂白定着→安定
- (5) 発色現像→漂白定着→第1安定→第2安定
- (6) 発色現像→水洗（又は安定）→漂白定着→水洗（又は安定）
- (7) 発色現像→停止→漂白定着→水洗（又は安定）
- (8) 発色現像→漂白→水洗→定着→水洗→安定
- (9) 発色現像→漂白→定着→水洗→安定
- (10) 発色現像→漂白→少量水洗→定着→第1安定→第2安定
- (11) 発色現像→漂白→少量水洗→定着→少量水洗→水洗→安定
- (12) 発色現像→漂白→定着→安定
- (13) 発色現像→停止→漂白→少量水洗→定着→少量水洗→水洗→安定

本発明の発色現像液は、カラーペーパーやカラーフィルム、カラーポジフィルム、カラーポジペーパー、スライド用カラー反転フィルム、映画用カラー反転フィルム、TV用カラー反転フィルム

尚、単分散性乳剤の粒度分布は殆ど正規分布をなすので標準偏差が容易に求められる。これから関係式

$$\frac{\text{標準偏差}}{\text{平均粒度}} \times 100 = \text{分布の広さ}(\%)$$

によって分布の広さ(%)を定算すれば、分布の広さは20%以下の単分散性があるものが好ましく、より好ましくは10%以下である。なお、粒度は球状ハロゲン化銀粒子の場合はその直径であり、球以外の場合は同面積の球に換算して求められる。

上記ハロゲン化銀は種粒子を酸性法でつくり、更に、成長速度の違いアンモニア法により成長させ、所定の大きさまで成長させたものでもよい。ハロゲン化銀粒子を成長させる場合に反応浴内のpH、pAg等をコントロールし、例えば特開昭54-48521号に記載されているようなハロゲン化銀粒子の成長速度に見合った炭の銀イオンとハライドイオンを逐次同時に注入混合することが好

特開昭63-48548(21)

ましい。

これらのハロゲン化銀乳剤は、活性ゼラチン；
 感負増感剤例えばアリルチオカルバミド、チオ尿
 素、シスチン等の感負増感剤；セレン増感剤；還
 元増感剤例えば第1スズ塩、二酸化チオ尿素、ポ
 リアミン等；貴金属増感剤例えば金増感剤、具体
 的にはカリウムオーリチオシアネート、カリウム
 クロロオーレート、2-オーロチオ-3-メチルベン
 ゴチアゾリウムクロライド等あるいは例えばルテ
 ニウム、パラジウム、白金、ロジウム、イリジウ
 ム等の水溶性塩の増感剤、具体的にはアンモニウ
 ムクロロパラデート、カリウムクロロパラデート
 およびナトリウムクロロパラデート（これらの
 成る種ものは量の大小によって増感剤あるいは
 かぶり抑制剤等として作用する。）等により単独
 であるいは適宜併用（例えば金増感剤と感負増
 感剤の併用、金増感剤とセレン増感剤との併用
 等）して化学的に増感されてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、含感負化合物を添加して
 化学熟成し、この化学熟成する前、熟成中、又は

熟成後、少なくとも1種のヒドロキシテトラザイ
 ンデンおよびメルカプト基を有する含窒素ヘテロ
 環化合物の少なくとも1種を含有せしめても
 よい。

ハロゲン化銀は、各々所望の感光波長域に感光
 性を付与するために、増感色素をハロゲン化銀1
 モルに対して $5 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-1}$ モル添加して光
 学増感させてもよい。増感色素としては種々のも
 のを用いることができ、また各々増感色素を1種
 又は2種以上組合せて用いることができる。

また本発明を適用できる感光材料は、赤感性ハ
 ロゲン化銀乳剤層、青感性ハロゲン化銀乳剤層及
 び緑感性ハロゲン化銀乳剤層にそれぞれカプ
 ラー、即ち、発色現像主薬の酸化物と反応して色
 素を形成し得る化合物を含有させたものが好まし
 い。

使用できるイエローカプラーとしては、閉鎖ケ
 トメチレン化合物さらにいわゆる2当量型カプ
 ラーと称される活性点-0-アリアル置換カプ
 ラー、活性点-0-アシル置換カプラー、活性点

ヒグントイン化合物置換カプラー、活性点ウラ
 ゴール化合物置換カプラーおよび活性点コハク酸
 イミド化合物置換カプラー、活性点フッ素置換カ
 プラー、活性点塩素あるいは臭素置換カプラー、
 活性点-0-スルホニル置換カプラー等が有効な
 イエローカプラーとして用いることができる。用
 い得るイエローカプラーの具体例としては、米国
 特許 2,875,057号、同 3,265,506号、同 3,408,1
 94号、同 3,551,155号、同 3,582,322号、同 3,7
 25,072号、同 3,891,445号、西独特許 1,547,868
 号、西独出願公開 2,219,917号、同 2,261,361
 号、同 2,414,008号、英国特許 1,425,020号、特
 公昭51-10783号、特開昭47-2613
 3号、同48-73147号、同51-1026
 36号、同50-6341号、同50-1233
 42号、同50-130442号、同51-21
 827号、同50-87650号、同52-82
 424号、同52-115219号、同58-9
 5346号等に記載されたものを挙げることがで
 きる。

使用できるマゼンタカプラーとしては、ピラゾ
 ロン系、ピラゾロトリアゾール系、ピラゾリノベ
 ンツイミダゾール系、インダゾロン系の化合物を
 挙げることができる。これらのマゼンタカプラー
 はイエローカプラーと同様4当量型カプラーだけ
 でなく、2当量型カプラーであってもよい。使用
 できるマゼンタカプラーの具体例としては米国特
 許 2,600,768号、同 2,983,608号、同 3,082,653
 号、同 3,127,269号、同 3,311,476号、同 3,419
 ,391号、同 3,519,429号、同 3,558,319号、同 3
 ,582,322号、同 3,615,506号、同 3,834,908号、
 同 3,891,445号、西独特許 1,810,464号、西独特
 許出願（O L S） 2,408,665号、同 2,417,945
 号、同 2,418,959号、同 2,424,467号、特公昭4
 0-6031号、特開昭51-20826号、同
 52-58922号、同49-129538号、
 同49-74027号、同50-159336
 号、同52-42121号、同49-74028
 号、同50-60233号、同51-26541
 号、同53-55122号、特開昭55-110

特開昭63-48548(22)

943号等に記載されたものを挙げることができる。

使用できるシアンカブラーとしては、例えばフェノール系、ナフトール系カブラー等を挙げることができる。そしてこれらのシアンカブラーはイエローカブラーと同様4当量型カブラーだけでなく、2当量型カブラーであってもよい。使用できるシアンカブラーの具体例としては米国特許2,368,829号、同2,434,272号、同2,474,293号、同2,521,908号、同2,895,826号、同3,034,892号、同3,311,476号、同3,458,315号、同3,476,583号、同3,583,971号、同3,591,393号、同3,787,411号、同3,772,002号、同3,933,494号、同4,004,929号、西独特許出願(OLS)2,414,830号、同2,454,329号、特開昭48-59838号、同51-26034号、同48-5055号、同51-146827号、同52-69624号、同52-90932号、同58-95346号、特公昭49-11572号等に記載のものを挙げることができる。

剤を調整するために用いられる親水性コロイドには、ゼラチン、誘導体ゼラチン、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質、ヒドロキシエチルセルロース誘導体、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、澱粉誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルイミダゾール、ポリアクリルアミド等の単一あるいは共重合体の合成親水性高分子等の任意のものが包含される。

ハロゲン化銀カラー写真感光材料の支持体としては、バライタ紙やポリエチレン被覆紙等の反射支持体や透明支持体が挙げられ、これらの支持体は感光材料の使用目的に応じて適宜選択される。

本発明を適用できる感光材料において、目的に応じて適当な厚さの中間層を設けることは任意であり、更にフィルター層、カール防止層、保護層、アンチハレーション層等の種々の層を構成層として適宜組合せて用いることができる。これらの構成層には結合剤として前記のような乳剤層に用いることのできる親水性コロイドを同様に用い

ハロゲン化銀乳剤層、その他の写真構成層中にはカラードマゼンタ又はカラードシアンカブラー、ポリマーカブラー等のカブラーを併用してもよい。カラードマゼンタ又はカラードシアンカブラーについては本出願人による特開昭59-193611号の記載を、またポリマーカブラーについては本出願人による特開昭59-172151号の記載を各々参照できる。

上記カブラーの添加量は限定的ではないが、銀1モル当り 1×10^{-2} ~5モルが好ましく、より好ましくは 1×10^{-2} ~ 5×10^{-1} モルである。

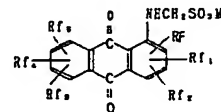
本発明を適用できるハロゲン化銀カラー写真感光材料には他に各種の写真用添加剤を含有せしめることができる。例えばリサーチ・ディスクロージャー誌17843号に記載されているかぶり防止剤、安定剤、紫外線吸収剤、色汚染防止剤、蛍光増白剤、色面褪色防止剤、帯電防止剤、硬膜剤、界面活性剤、可塑剤、溶潤剤等を用いることができる。

ハロゲン化銀カラー写真感光材料において、乳

ることができ、またその層中には前記の加え乳剤層中に含有せしめることができる種々の写真用添加剤を含有せしめることができる。

感光材料には、所謂鮮鋭性の向上や感度調整としてA I染料を使用することができるが、A I染料を用いた場合ステインが生じ易く、特に下記一般式[A I-I]、[A I-II]、[A I-III]又は[A I-IV]に示されるA I染料を含有せした場合に生じ易い。そのために本発明においては上記染料を使用した場合でもステインが生じにくいという効果がある。

一般式[A I-I]



式中、Rf、Rf1、Rf2、Rf3、Rf4及びRf5は水素原子；ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子）；ヒドロキシ基；アルキル

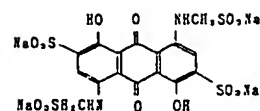
基、好ましくは炭素数1~4のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基）；アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基）； $-\text{SO}_3\text{M}$ ；又は $-\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{M}$ 基を表す。Mはカチオンであり、アルカリ金属（例えばナトリウム原子、カリウム原子）；アンモニウム、有機アンモニウム塩（例えばピリジウム、ピペリジニウム、トリエチルアンモニウム、トリエタノールアミン）等を表す。

前記一般式【A I - I】で表される化合物の代表的な具体例を示すが、本発明がこれらによって限定されるものではない。

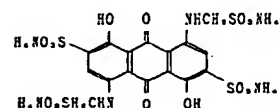
特開昭63-48548 (23)

〔例示化合物〕

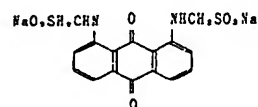
(1-1)



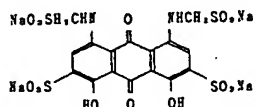
(1-2)



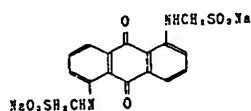
(1-3)



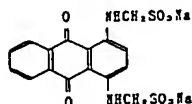
(1-4)



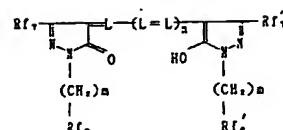
(1-5)



(1-6)



一般式【A I - II】



式中、 Rf_0 、 Rf_0' はそれぞれ水素原子、またはそれぞれ置換されていてもよいアルキル基、アリール基もしくは複素環基を表し、アリール基としては、4-スルホフェニル基、4-(5-スルホベンチル)フェニル基、3-スルホフェニル基、2,5-ジスルホフェニル基、3,5-ジスルホフェニル基、5,8-ジスルホ-2-ナフチル基、4,8-ジスルホ-2-ナフチル基、3,5-ジカルボキシフェニル基、4-ジカルボキシフェニル基等で、このアリール基はスルホ基、スルホアルキル基、カルボキシ基、炭素数1~5のアルキル基（例えばメチル基、エチル基等）、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子等）、炭素数1~4のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基等）あるいはフェノキシ基等

を有することができる。

スルホ基は、2価の有機基を介してアリール基と結合していてもよく、例えば4-(4-スルホフェノキシ)フェニル基、4-(2-スルホエチル)フェニル基、3-(スルホメチルアミノ)フェニル基、4-(2-スルホエトキシ)フェニル基等を挙げることができる。

Rf、Rf'で表されるアルキル基はそれぞれ直鎖、分枝、環状の何れでもよく、好ましくは炭素数1~4であり、例えばエチル基、β-スルホエチル基等が挙げられる。

複素置基としては、例えば2-(6-スルホ)ベンズチアゾリル基、2-(6-スルホ)ベンズオキサゾリル基等を挙げることができ、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、アルキル基(例えばメチル基、エチル基等)、アリール基(例えばフェニル基等)、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基(例えばフェノキシ基等)等の置換基を有していてもよい。

は酸素原子、イオウ原子、-CH₂-基を表す。)で表される環状アミノ基(例えばモルホリノ基、ピペリジノ基、ピペラジノ基)を表す。

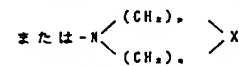
l'で表されるメチン基は、炭素数1~4のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ターシャリーブチル基等)又はアリール基(例えばフェニル基、トリル基等)で置換されてもよい。

また、化合物のスルホ基、スルホアルキル基及びカルボキシ基のうち少なくとも1つがアルカリ金属(例えばナトリウム、カリウム)、アルカリ土類金属(例えばカルシウム、マグネシウム)、アンモニウムあるいは有機塩基(例えばジエチルアミン基、トリエチルアミン基、モルホリン基、ピリジン基、ピペリジン基等)と塩を形成してもよい。nは0、1又は2を表す。mは0又は1を表す。

前記一般式【A I - II】で表される化合物の代表的な具体例を示すが、本発明がこれらによって限定されるものではない。

特開昭63-48548(24)

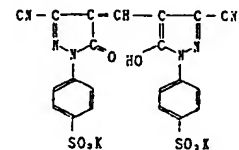
Rf、Rf'はそれぞれヒドロキシ基；炭素数1~4のアルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n-ブチル基)；置換アルコキシ基、例えばハロゲン原子又は炭素数2までのアルコキシ基で置換された炭素数1~4のアルコキシ基(例えばβ-クロロエトキシ基、β-メトキシエトキシ基)；シアノ基；トリフロメチル基；-COORf、-CONHRf、-NHCORf。(Rfは水素原子；アルキル基、好ましくは炭素数1~4のアルコキシ基；又はアリール基、例えばフェニル基、ナフチル基を表し、該アルキル基及びアリール基は置換基としてスルホ基又はカルボキシ基を有してもよい。)；アミノ基；炭素数1~4のアルキル基で置換された置換アミノ基(例えばエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-n-ブチルアミノ基)；



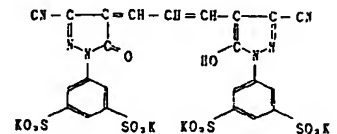
(ここでp及びqは1ないし2の整数を表し、X

【例示化合物】

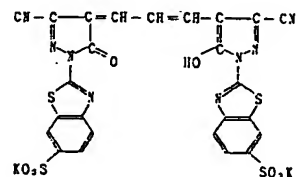
(II-1)



(II-2)

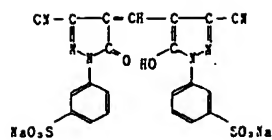


(II-3)

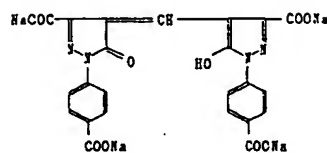


特開昭63-48548(25)

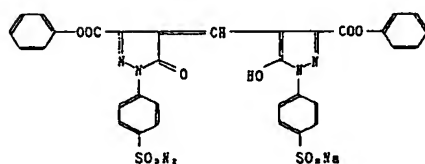
(II-4)



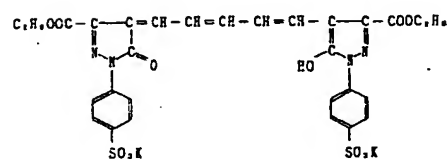
(II-5)



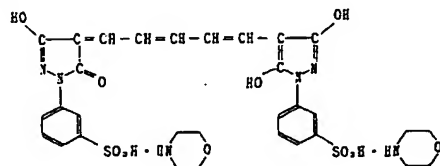
(II-6)



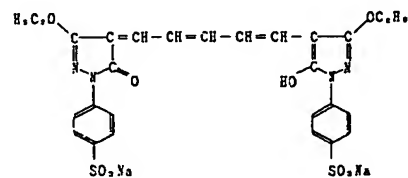
(II-10)



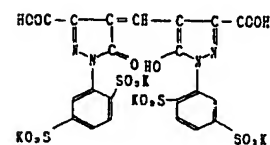
(II-11)



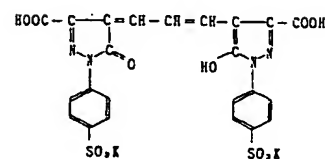
(II-12)



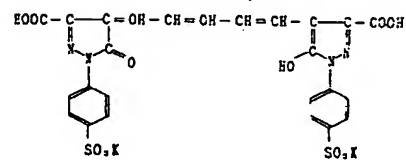
(II-7)



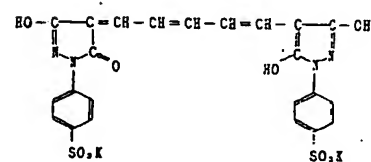
(II-8)



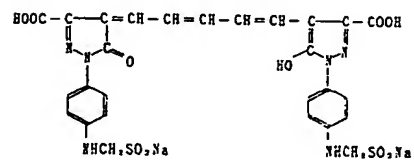
(II-9)



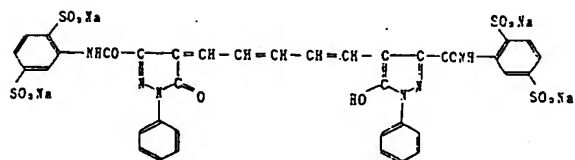
(II-13)



(II-14)

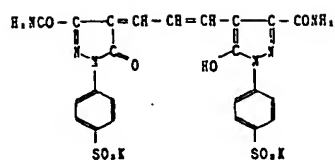


(II-15)

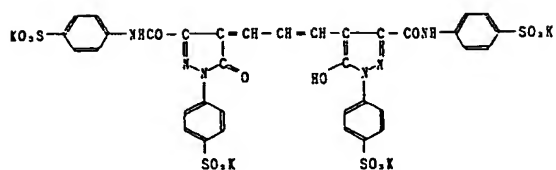


特開昭63-48548(26)

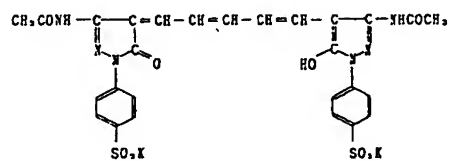
(II-16)



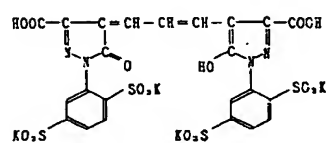
(II-17)



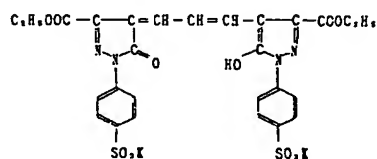
(II-18)



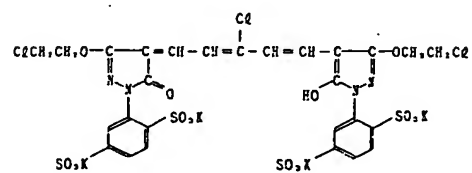
(II-22)



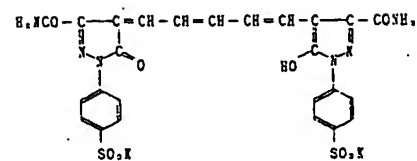
(II-23)



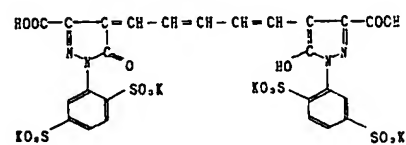
(II-24)



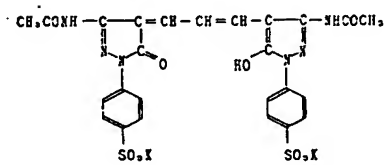
(II-19)



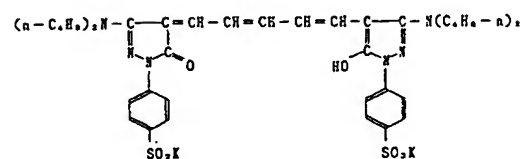
(II-20)



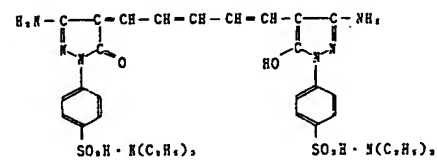
(II-21)



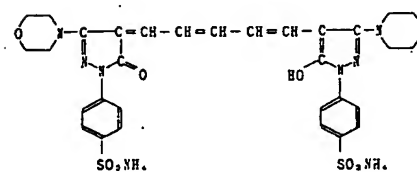
(II-25)



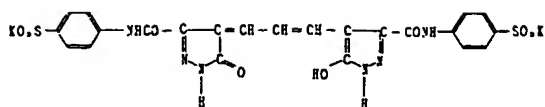
(II-26)



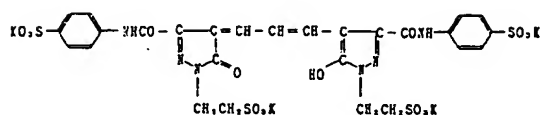
(II-27)



(II-18)



(II-19)



基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、スルホニル基の各基である。

$\text{Rf}_{21} \sim \text{Rf}_{24}$ で表されるアリール基は、フェニル基が好ましく、このフェニル基に導入される置換基としては、一般式 [A I - II] の項で Rf_1 及び Rf_1' の基に導入される置換基として挙げた種々のものが挙げられるが、この芳香環上にスルホ基、カルボキシ基、スルファモイル基のうち少なくとも1つの基を有することが望ましい。

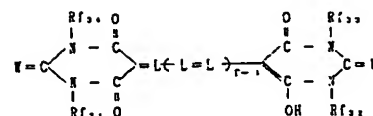
$\text{Rf}_{21} \sim \text{Rf}_{24}$ で表されるアラルキル基はベンジル基、フェネチル基が好ましく、これに導入される置換基としては、前述した $\text{Rf}_{21} \sim \text{Rf}_{24}$ のアリール基の置換基と同じものを挙げるができる。

$\text{Rf}_{21} \sim \text{Rf}_{24}$ で表される複素環基としては、例えばピリジル基、ピリミジル基などを挙げることができ、この複素環上に導入される置換基としては、前述した $\text{Rf}_{21} \sim \text{Rf}_{24}$ のアリール基の置換基と同じものを挙げるができる。

$\text{Rf}_{21} \sim \text{Rf}_{24}$ で表される基としてはアルキル基及

特開昭63-48548(27)

一般式 [A I - III]



式中、 r は1~3の整数を表し、 W は酸素原子及び硫黄原子を表し、 L はメチン基を表し、 $\text{Rf}_{21} \sim \text{Rf}_{26}$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又は複素環基を表し、少なくとも1つ以上は水素原子以外の置換基である。ここで表されるメチン基は一般式 [A I - II] の項で前述したものを挙げるができる。

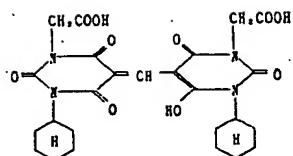
$\text{Rf}_{21} \sim \text{Rf}_{24}$ で表されるアルキル基としては、一般式 [A I - II] の項で挙げた Rf_1 及び Rf_1' のアルキル基と同じものが挙げられ、該アルキル基は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば一般式 [A I - II] の項で Rf_1 及び Rf_1' の基に導入される置換基として挙げた種々のものが挙げられるが、好ましくはスルホ基、カルボキシキ

びアリール基が好ましく、更に一般式 [A I - III] で表されるバルビツール酸及びチオバルビツール酸の分子内にカルボキシ基、スルホ基、スルファモイル基の各基の少なくとも1つの基を有することが望ましく、対称型のものが好ましい。

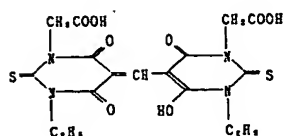
前記一般式 [A I - III] で表される化合物の代表的な具体例を示すが、本発明がこれらによって限定されるものではない。

[例示化合物]

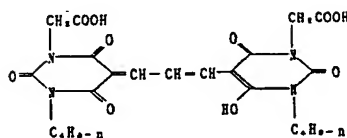
(Ⅲ-1)



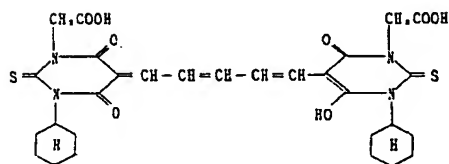
(Ⅲ-2)



(Ⅲ-3)

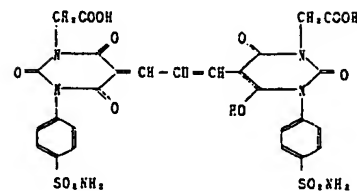


(Ⅲ-7)

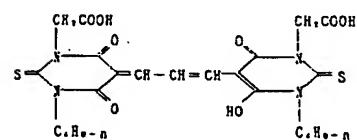


特開昭63-48548(28)

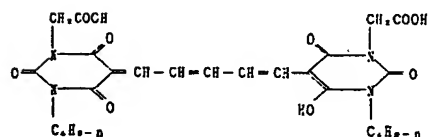
(Ⅲ-4)



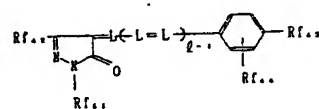
(Ⅲ-5)



(Ⅲ-6)



一般式 [A I - IV]



式中、 n は 1 又は 2 の整数を表し、 L はメチレン基を表し、 Rf_{11} は一般式 [A I - II] の Rf_1 及び Rf_2 と同様の意味を有しており、好ましくはアルキル基及びアリール基であり、アリール基は少なくとも 1 つのスルホ基を有していることが望ましい。

Rf_{12} は一般式 [A I - II] の Rf_1 及び Rf_2 で示した置換基の全てを導入でき、好ましくはアルキル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ウレイド基、アシルアミノ基、イミド基、シアノ基から選ばれるものである。

Rf_{13} は $-OZ_1$ 基または $-N \begin{matrix} Z_1 \\ Z_2 \end{matrix}$ 基を表し、ここに

特開昭63-48548(29)

前記一般式〔A I-IV〕の代数的な具体例を示すが、本発明がこれによって限定されるものではない。

Z_1 、 Z_2 及び Z_3 はそれぞれ水素原子、アルキル基を要し、 Z_2 と Z_3 は同じでも異なってもよく、また互いに結合して環を形成してもよい。

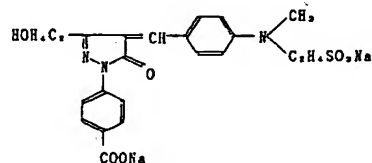
Z_1 、 Z_2 及び Z_3 の要すアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、ヒドロキシアルキル基（例えばヒドロキシエチル基等）、アルコキシアルキル基（例えばβ-エトキシエチル基等）、カルボキシアルキル基（例えばβ-カルボキシエチル基等）、アルコシカルボニルアルキル基（例えばβ-エトシカルボニルエチル基等）、シアノアルキル基（例えばβ-ジアミノエチル基等）、スルホアルキル基（例えばβ-スルホエチル基、γ-スルホプロピル基等）等が挙げられる。

Z_2 と Z_3 は互いに結合して5員又は6員環を形成してもよく、具体例としてはモルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基等が挙げられる。

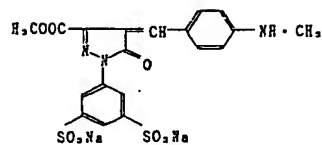
R_{14} は水素原子、アルキル基、塩素原子、アルコキシ基を要すが、アルキル基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

〔例示化合物〕

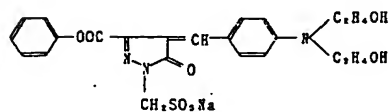
(IV-1)



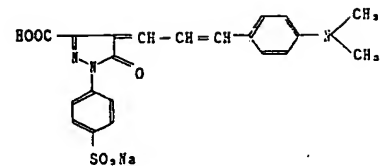
(IV-2)



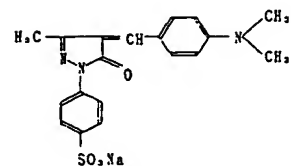
(IV-3)



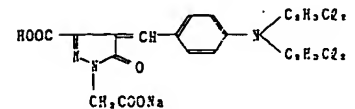
(IV-4)



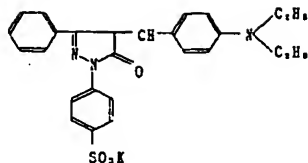
(IV-5)



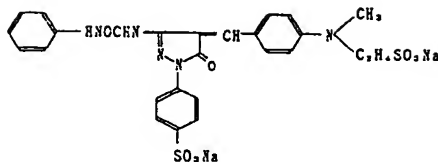
(IV-6)



(IV-7)



(IV-8)



感光材料はD I R化合物を含有していてもよく、さらにD I R化合物以外に、現像にともなって現像抑制剤を放出する化合物を含んでいることもでき、例えば米国特許 3,297,445号、同 3,379,529号、西独特許出願(O L S) 2,417,914号、特開昭52-15271号、同53-9116号、同59-123838号、同59-127038号等に記載のものが挙げられる。

上記D I R化合物は発色現像主薬の酸化体と反応して現像抑制剤又は現像抑制剤プレカーサーを放出することができる化合物であり、非塩酸性D I R化合物であっても塩酸性D I R化合物であってもよい。

このようなD I R化合物の代表的なものとしては、活性点から離脱したときに現像抑制作用を有する化合物を形成し得る基をカプラーの活性点に導入せしめたD I Rカプラーがあり、例えば英特許935,454号、米特許 3,227,554号、同 4,095,984号、同 4,149,888号等に記載されている。

上記のD I Rカプラーは、発色現像主薬の酸化

特開昭63-48548(30)

上記一般式【A I - I】、【A I - II】、【A I - III】又は【A I - IV】で表される化合物は米国特許 3,575,704号、同 3,217,127号、同 3,540,887号、同 3,653,905号の各明細書、特開昭48-85130号、同49-99620号、同59-111640号、同59-111641-59-170838号の各公報に記載されている合成方法により合成することができる。感光材料に含有させる場合は、非感光性親水性コロイド膜中へ含有させることが好ましく、上記A I染料化合物の有機・無機アルカリ塩を水に溶解し、適当な濃度の染料とし、塗布液に添加して、公知の方法で塗布を行えばよい。

これらA I染料化合物の含有量としては、感光材料の面積1㎡あたり1～800mgになるように塗布することが好ましく、より好ましくは2～200mg/㎡になるようにする。

上記一般式【A I - I】、【A I - II】、【A I - III】又は【A I - IV】で表される化合物は2種以上併用してもさしつかえない。

体とカブリング反応した際に、カプラー母核は色素を形成し、一方、現像抑制剤を放出する性質を有する。また本発明では米国特許 3,652,345号、同 3,828,041号、同 3,958,983号、同 3,961,958号、同 4,052,213号、特開昭53-110529号、同54-133333号、同55-161237号等に記載されているような発色現像主薬の酸化体とカブリング反応したときに、現像抑制剤を放出するが、色素は形成しない化合物も含まれる。

さらにまた、特開昭54-145135号、同56-114946号及び同57-154234号に記載のある如き発色現像主薬の酸化体と反応したときに、母核は色素あるいは無色の化合物を形成し、一方、離脱したタイミング基が分子内求核置換反応あるいは脱離反応によって現像抑制剤を放出する化合物である所謂タイミングD I R化合物でもよい。

また特開昭58-160954号、同58-162949号に記載されている発色現像主薬の酸

特開昭63-48548(31)

化体と反応したときに、完全に拡散性の色素を生成するカプラー母核に上記の如きタイミング基が結合しているタイミングD I R化合物でもよい。

〔発明の効果〕

本発明によれば、副産物であるヒドロキシルアミンに代わり、人体に無害で取扱い容易な保恒剤（現像主薬の酸化防止剤）を含む発色現像液を提供でき、かつ発色現像液が長期に亘って保存された場合のかぶりの発生を防止することが可能であり、しかもヒドラジン誘導体及びヒドロキシルアミン誘導体を各々単独で用いる場合に比べ相乗的保恒性能の向上が見られる。

〔発明の具体的実施例〕

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の実施の態様はこれらに限定されるものではない。

実施例1

以下の組成の発色現像液を調整した。

〔発色現像液〕

ベンジルアルコール	15 g
エチレングリコール	10 g
亜硫酸カリウム	2.0×10^{-2} モル
臭化カリウム	1.0 g
塩化ナトリウム	0.3 g
炭酸カリウム	25.0 g
保恒剤（表1記載）	5.0 g
ポリリン酸(TPPS)	2.0 g
発色現像主薬〔例示化合物(1)〕	5.0 g
蛍光増白剤〔例示化合物(4)〕	2.0 g

水酸化カリウムと水を加えて1Lとした。なおpHは10.20とした。

各発色現像液に第2鉄イオン4ppm、銅イオン

2ppm及びカルシウムイオン100ppm（それぞれ FeCl_2 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び CaCl_2 を溶解し添加）を添加し、50℃にて開口比率30cm²/L（1Lの現像液に対し、空気接触面積が30cm²）のガラス容器で保存した。

10日後の発色現像液の外観（着色度）を観察した。

ただし液の外観は以下の5段階に分けた。

- +++ 多量のタール発生
- ++ 着色化
- +
- ほとんど変化せず
- 変化せず

表 1

現像液 No.	保 恒 剤 (5g/L)	保 恒 剤 (10g/L) 例示化合物(5g/L)	10日間の液の外観
1 比較	なし	なし	+++
2 比較	ヒドロキシルアミンの硫酸塩	〃	—
3 比較	ヒドロキシルアミン	〃	—+
4 比較	L-アスパラギン酸	〃	+++
5 比較	α-グルタミン酸塩	〃	—+
6 比較	グリシン	〃	+++
7 比較	ブドウ糖	〃	++
8 比較	シロ糖	〃	++
9 比較	果糖	〃	++
10 比較	例示化合物(1)	〃	—
11 比較	例示化合物(5)	〃	—+
12 比較	例示化合物(8)	〃	—
13 比較	例示化合物(8)	〃	—
14 比較	例示化合物(11)	〃	—+
15 本発明	例示化合物(1)	(1)	○
16 本発明	例示化合物(1)	(13)	—
17 本発明	例示化合物(1)	(20)	—
18 本発明	例示化合物(5)	(1)	○
19 本発明	例示化合物(5)	(13)	—
20 本発明	例示化合物(5)	(20)	—

特開昭63-48548(32)

液1より明らかなように液の保存安定性について、本発明の化合物の組合せは十分にドロキシルアミン硫酸塩の代替物になりうることは明らかである。むしろ若干ヒドロキシルアミンより保恒性が向上している。なお現像液No.15~17の保恒剤(1)を各々(6)、(8)又は(11)に代えたことのみ異ならせた免色現像液についてもNo.15~17と各々同様の結果が得られた。

実施例2

ポリエチレンをラミネートした紙支持体上に、下記の各層を支持体側より順次塗設し、内部潜像型感光材料試料を作成した。

第1層：シアン形成赤感性ハロゲン化銀乳剤層

シアンカプラー、2,4-ジクロロ-3-メチル-6-(α -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミド)フェノール90g、2,5-ジ-tert-オクチルハイドロキノン2g、トリクレシルホスフェート50g、パラフィン200g及び酢酸エチル50gを混合溶解し、 β -デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

を含むゼラチン液を加え、平均粒径が $0.6\mu\text{m}$ になるように分散した。第1層と同様にして作成した内部潜像型ハロゲン化銀乳剤(AgBr: AgCl = 60:40)を添加し、銀量400mg/m²、AI染料の例示(II-8)20mg/m²、カプラー量400mg/m²になるように塗布した。

第4層：イエローフィルター層

イエローコロイド銀5g及びジブチルフタレート中に分散された2,5-ジ-tert-オクチルハイドロキノン5gを含む2.5%ゼラチン液をコロイド銀が200mg/m²になるように塗布した。

第5層：イエロー形成青感性ハロゲン化銀乳剤層

イエローカプラー、 α -「4-(1-ベンジル-2-フェニル-3,5-ジオキシ-1,2,4-トリアゾリジニル)- α ビバリル-2-クロロ-5-(γ -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミド)アセトアニリド120g、2,5-ジ-tert-オクチルハイドロキノン3.5g、パラフィン200g、チヌビン(チバガイギー

を含むゼラチン液を加え、平均粒径が $0.6\mu\text{m}$ になるように分散した(米国特許2,592,250号に記載の実施例1に準じてコンバージョン法によって調製した)内部潜像型ハロゲン化銀乳剤(AgBr: AgCl = 70:30)を添加し、銀量400mg/m²、AI染料の例示(II-10)20mg/m²、カプラー量360mg/m²になるように塗布した。

第2層：中間層

灰色コロイド銀5g及びジブチルフタレート中に分散された2,5-ジ-tert-オクチルハイドロキノン10gを含む2.5%ゼラチン液100mlをコロイド銀量400mg/m²になるように塗布した。

第3層：マゼンタ形成緑感性ハロゲン化銀乳剤層

マゼンタカプラー、1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-3-(2-クロロ-5-オクタデシルスクシニミドアニリノ)-5-ピラソロン100g、2,5-ジ-tert-オクチルハイドロキノン5g、スミライザーMDP(住友化学工業社製)50g、パラフィン200g、ジブチルフタレート100g及び酢酸エチル50gを混合溶解

社製)100g、ジブチルフタレート100g及び酢酸エチル70mlを混合溶解し、 β -デシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン液を加え、平均粒径が $0.9\mu\text{m}$ になるように分散した。第1層と同様にして作られた内部潜像型ハロゲン化銀乳剤(AgBr: AgCl = 80:20)を添加し、銀量400mg/m²、カプラー量400mg/m²になるように塗布した。

第6層：保護層

ゼラチン量が200mg/m²になるように塗布した。

なお上記の全層には、塗布助剤としてサポニンを含むさせた。又、硬膜剤として、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-5-トリアジンナトリウムを層2、4及び6中に、それぞれゼラチン1g当り0.02gになるように添加した。

上記内部潜像型感光材料試料を光学ウェッジを通して露光後、次の工程で処理した。

処理工程(18℃)

浸漬(免色現像液)	8秒
免色現像	120秒

特開昭63-48548(33)

(最初の10秒間、1ルクスの光で
全面を均一に露光)

漂白定着 60 秒
水洗 60 秒
乾燥 60~80℃ 120 秒

各処理液の組成は下記の通りである。

【発色現像液】

実施例1で用いた発色現像液No.1,2,10,11,15
~20であって、50℃、5日間密栓保存したものを用
いた。

【漂白定着液】

純水 550ml
エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)
アンモニウム塩 65g
チオ硫酸アンモニウム(70%水溶液) 85g
亜硫酸水素ナトリウム 10g
メタ重亜硫酸ナトリウム 2g
エチレンジアミン四酢酸-2ナトリウム 20g
純水を加えて1ℓとし、アンモニア水又は希硫
酸にてpH=7.0に調整する。

前記感光材料を常法によって所定露光を与え前

記した方法により処理し、グリーン濃度のかぶり
上昇値を測定した。ただし、かぶり上昇値は、保
存後の未露光部の反射濃度(緑色光)から、保存
前の未露光部の反射濃度(緑色光)を引いた値で
ある。

結果を表2に示す。

表 2

現像液 No.	保 恒 剤 (5g/ℓ)	保 恒 剤 一般式[B] 化 合 物 (5g/ℓ)	D ₅₁₀ 上昇 (グリーン)
1	—	—	±0.0
2	ヒドロキシルアミン硫酸塩	—	+0.01
10	例示化合物(1)	—	+0.08
11	例示化合物(5)	—	+0.08
15	例示化合物(1)	例示(1)	±0.0
16	例示化合物(1)	例示(13)	+0.01
17	例示化合物(1)	例示(20)	+0.02
18	例示化合物(5)	例示(1)	±0.0
19	例示化合物(5)	例示(13)	±0.0
20	例示化合物(5)	例示(20)	+0.01

表2から明らかなように、本発明によれば経時で
のかぶり発生を抑制できる。

実施例3

以下の組成の発色現像液を調整した。

(発色現像液)

ベンジルアルコール 15 ml
エチレングリコール 10 ml
亜硫酸カリウム 2.0×10^{-2} モル
臭化カリウム 1.0 g
塩化ナトリウム 0.3 g
炭酸カリウム 25.0 g
保恒剤(表1記載) 5.0 g
ポリリン酸(TPPS) 2.0 g
発色現像主薬【例示化合物(1)】 5.0 g
蛍光増白剤【例示化合物(4)】 2.0 g
水酸化カリウムと水を加えて1ℓとした。なお
pHは10.20とした。

上記発色現像液に1ℓ当たりAI染料(Ⅱ-8)1%
溶液0.5ml添加し、攪拌後直ちに目記分光度計3
10型(日立社製)にて540nmにおける分光吸収を

特開昭63-48548(34)

測定し、その後室温放置し、3時間経過後の分光吸収を測定した。

分光吸収の値が低ければ低い程AI染料の脱色性が良いことを示している。

結果を表3に示す。

表 3

現像液 No.	保 恒 剤 (5g/l)	保 恒 剤 一般式 [B] 化 合 物 (5g/l)	分光吸収 (540nm)	
			即 日	3時間後
21 比 較	—	—	0.472	0.453
22 比 較	ヒドロキシルアミン塩酸塩	—	0.399	0.159
23 比 較	ブドウ糖	—	0.481	0.383
24 本発明	一般式 [A] 例示(1)	例示(1)	0.398	0.157
25 本発明	一般式 [A] 例示(1)	例示(13)	0.401	0.159
26 本発明	一般式 [A] 例示(1)	例示(20)	0.400	0.160
27 本発明	一般式 [A] 例示(5)	例示(1)	0.399	0.158
28 本発明	一般式 [A] 例示(5)	例示(13)	0.400	0.160
29 本発明	一般式 [A] 例示(5)	例示(20)	0.405	0.167

注：現像液No.27～29は、一般式 [A] 化合物と一般式 [B] 化合物との配合比率は1：1とした。

表3より明らかなように従来より保恒剤として使用されてきたヒドロキシルアミンの塩酸塩はAI染料が急速に脱色されているのに対し、比較例の保恒剤は脱色速度がかなり緩慢である。一方、本発明の保恒剤である一般式 [A] 化合物と一般式 [B] 化合物との組合せがかなり良好な結果である。とくにN-アルキルヒドロキシルアミンを用いた方がより脱色速度が速くなっていることがわかる。

実施例4

実施例1で用いた 発色現像液の例示化合物1)に代え、3)について、更に例示化合物4)、11)、12)についても検討したが表1及び表2と同様の結果を得ることができた。但し、亜硫酸カリウムを 1.5×10^{-2} モルに代えたと共に、沃化ナトリウムを2.0mg/l加え、ベンジルアルコール、エチレングリコール及び遊光増白剤を無添加とし、かつpH 10.03とした。

実施例5

ポリエチレンコート紙支持体上に下記の各層を該支持体側より順次塗布し、感光材料を作成し

た。

なお、ポリエチレンコート紙としては、平均分子量100,000、密度0.95のポリエチレン200重量部と平均分子量2000、密度0.80のポリエチレン20重量部を混合したものにアナターゼ型酸化チタンを6.8重量%添加し、押し出しコーティング法によって重量170g/m²の上質紙表面に厚み0.035mmの塗膜層を形成させ、裏面にはポリエチレンのみによって厚み0.040mmの被覆層を設けたものを用いた。この支持体表面のポリエチレン被覆層上にコロナ放電による前処理を施した後、下記各層を順次塗布した。

第1層：

臭化銀4モル%を含む塩臭化銀乳剤からなる感光性ハロゲン化銀乳剤層で該乳剤はハロゲン化銀1モル当りゼラチン150gを含み、ハロゲン化銀1モル当り下記構造の増感色素(Ⅰ) 2.5×10^{-4} モルを用いて増感され(溶媒としてイソプロピルアルコールを使用)、ジブチルフタレートに溶解して分散させた2,5-ジ-1-ブチルヒドロキノ

特開昭63-48548(35)

200mg/m²及びイエローカブラーとして下記構造の【Y-1】をハロゲン化銀1モル当り 2.0×10⁻¹モル含み、銀量 300mg/m²になるように塗布されている。

第2層:

ジブチルフタレートに溶解して分散されたジ-*t*-オクチルヒドロキノ 300mg/m²、紫外線吸収剤として2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロル-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)-5-クロル-ベンゾトリアゾールの混合物(1:1:1:1) 200mg/m²を含有するゼラチン層でゼラチン1900mg/m²になるように塗布されている。

第3層:

臭化銀2モル%を含む塩臭化銀乳剤からなる感光性ハロゲン化銀乳剤層で該乳剤はハロゲン化銀

ルフェニル)-5-クロル-ベンゾトリアゾールの混合物(2:1.5:1.5:2) 500mg/m²を含有するゼラチン層であり、ゼラチン1900mg/m²になるように塗布されている。

第5層:

臭化銀3モル%を含む塩臭化銀乳剤からなる感光性ハロゲン化銀乳剤層で該乳剤はハロゲン化銀1モル当りゼラチン500gを含み、ハロゲン化銀1モル当り下記構造の増感色素(Ⅲ) 2.5×10⁻⁴モルを用いて増感され、ジブチルフタレートに溶解し分散された2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノ 150mg/m²及びシアネンカブラーとして下記構造の【C-1】をハロゲン化銀1モル当り 3.5×10⁻¹モル含み、銀量 280mg/m²、A I 染料例示化合物【II-9】を40mg/m²になるように塗布されている。

第6層:

ゼラチン層であり、ゼラチンを 900mg/m²となるように塗布されている。

各感光性乳剤層(第1、3、5層)に用いたハ

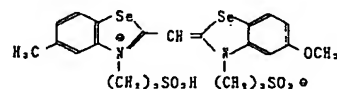
1モル当りゼラチン450gを含み、ハロゲン化銀1モル当り下記構造の増感色素(Ⅱ) 2.5×10⁻⁴モルを用いて増感され、ジブチルフタレートとトリクレジルホスフェート2:1よりなる溶剤に溶解し分散した2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノ及びマゼンタカブラーとして下記構造の【M-1】をハロゲン化銀1モル当り 1.5×10⁻¹モル含み、銀量 230mg/m²、A I 染料【II-8】を50 mg/m²になるように塗布されている。なお、酸化防止剤として2,2,4-トリメチル-6-ラウリルオキシ-7-*t*-オクチルクロマンをカブラー1モル当り0.30モル添加した。

第4層:

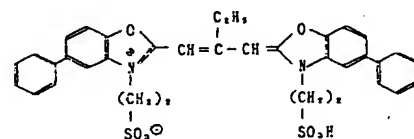
ジオクチルフタレートに溶解し分散されたジ-*t*-オクチルヒドロキノ30mg/m²及び紫外線吸収剤として2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロル-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチ

ロゲン化銀乳剤は特公昭46-7772号公報に記載されている方法で調製し、それぞれチオ硫酸ナトリウム5水和物を用いて化学増感し、安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン(ハロゲン化銀1モル当り2.5g)、硬膜剤としてビス(ビニルスルホニルメチル)エーテル(ゼラチン1g当り10mg)及び塗布助剤としてサポニンを含有せしめた。

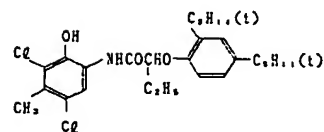
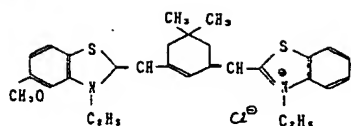
増感色素 I



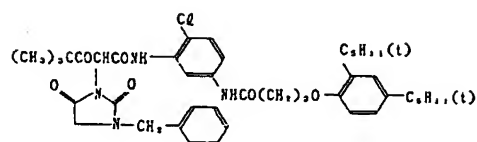
増感色素 II



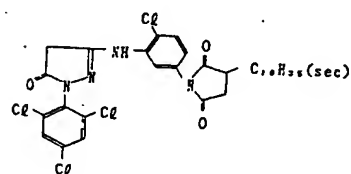
特開昭 63-48548(36)



[C - 1]



前記方法にて作成したカラーペーパーを露光後、次の処理工程と処理液を使用して連続処理を行った。



(1) 染色现象	35℃	45秒
(2) 漂白定着	35℃	45秒
(3) 水洗代替安定化处理	30℃	90秒
(4) 干燥	60℃~80℃	1分30秒

〔発色現像タンク液〕

塩化カリウム	2.0g
亜硫酸カリウム	6.5×10^{-3} モル

〔原白定着タンク液〕

エチレンジアミンテトラ酢酸第2鉄

アンモニウム 2 水塩	60.0 g
エチレンジアミンテトラ酢酸	3.0 g
チオ硫酸アンモニウム (70% 溶液)	100.0 ml
亜硫酸アンモニウム (40% 溶液)	27.5 ml
アンモニア水又は氷酢酸で pH 5.50 に調整す	

とともに水を加えて全量を1ℓとする。

〔蛋白定着補充液〕

エチレンジアミンテトラ酢酸第2鉄	
アンモニウム2水塩	70.0g
チオ硫酸アンモニウム（70%溶液）	120.0ml
亞硫酸アンモニウム（40%溶液）	35.0ml
エチレンジアミンテトラ酢酸	3.0g
水を加えて全量を1ℓとする。	

この溶液の pH は 5.4 となるように氷酢酸又はアンモニア水を用いて調整する。

〔水洗代替安定タンク液及び補充液〕

オルトフェニルフェノール 0.2g
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-

特開昭63-48548(37)

ジホスホン酸 (60%水溶液) 2.0g
アンモニア水 3.0g
水で1ℓとし、アンモニア水及び硫酸でpH 7.8とする。

自動現像機に上記の発色現像タンク液、漂白定着タンク液及び安定タンク液を調し、前記カラーペーパー試料を処理しながら3分間隔毎に上記した発色現像補充液と漂白定着補充液と安定補充液を定量ポンプを通じて補充しながらランニングテストを行った。補充量はカラーペーパー1㎡当たりそれぞれ発色現像タンクへの補充量として220ml、漂白定着タンクへの補充量として220ml、安定化槽への補充量として水洗代替安定補充液を250ml補充した。

なお、自動現像機の安定化処理槽は感光材料の流れの方向に第1槽～第3槽となる安定槽とし、最終槽から補充を行い、最終槽からのオーバーフロー液をその前段の槽へ流入させ、さらにこのオーバーフロー液をまたその前段の槽に流入させる多槽向流方式とした。

発色現像液の総補充量が発色現像タンク容量の3倍となるまで前記カラーペーパーのランニング処理を行い、その後暗室露光したペーパー試料を通し、未露光部のシアンスティン（分光反射率）及び実施例1の方法での保存による（但し、開口比率15cm²/ℓのガラス容器を使用）タール発生までの日数、並びに実施例2によるD₅₀（グリーン反射率）を測定した。

結果を表4に示す。

表 4

試料No.	保 恒 剤 5g/ℓ発色現像液	保 恒 剤 一般式[B] 例示化合物 (5g/ℓ)	タール発生までの経過日数 (日)	シアンスティン (分光反射率)	かぶり (グレイ反射率)
31 比較	なし	なし	8	0.08	±0
32 比較	ヒドロキノン 硫酸塩	なし	14	0.03	0.01
33 比較	ブドウ糖	なし	3	0.08	±0
34 比較	例示化合物(1)	なし	12	0.04	0.07
35 本発明	例示化合物(1)	例示(1)	18	0.03	±0
36 本発明	例示化合物(1)	例示(13)	20	0.03	±0
37 本発明	例示化合物(1)	例示(20)	24	0.04	0.02

表4より明らかなように本発明の保恒剤を配合して用いた場合、タールの発生が遅く及び未露光部のステインの抑制並びに保存かぶりの抑制の全てに充分満足のいく結果となった。

また試料No.35において一般式[B]例示化合物(1)を(2),(3),(11),(17),(19)又は(24)に代えた以外は全く同様にして本実施例と同じ実験を行ったところ、試料No.37と同等の結果が得られた。

特許出願人 小西六写真工業株式会社
代 理 人 弁 理 士 坂 口 啓 昭
(ほか1名)

特開昭63-48548(38)

手続料 100 円 (自発)

昭和61年 8月25日

特許庁長官 黒田 明雄 殿

1 事件の表示

昭和61年8月19日提出に係る特許願

2 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料用発色現像液

3 補正をする者

事件との関係 出願人

名 称 (127) 小西六写真工業株式会社

4 代 理 人 〒160

住 所 東京都新宿区西新宿七丁目10番11号

第2イトービル5階

TEL(03)361-0055(代) FAX361-0103

氏 名 (7321) 升理士 坂 口 信 昭

(ほか1名)

5 補正命令の日付 自発

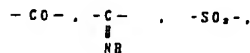
6 補正により増加する発明の数

7 補正の対価

明細書(特許請求の範囲及び発明の詳細な説明の欄)

8 補正の内容

別紙の通り



R_2
 $-\text{N}-$ を表し、 R_2 が1のとき、 Z は $-CO-$ 、

$-\text{C}-, -SO_2-$ を表す。 R は R_2 と同様である。]

一般式 [B]



[式中、 R_1, R_2 は水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表す。但し、 R_1 と R_2 が同時に水素原子であることはない。]

2 第7頁最下行に「悪かったい、」とあるを「悪かったり、」と補正する。

3 第9頁第9行に「複素塩基、ヒドラジノ基」とあるを「複素塩基、アミノ基、ヒドラジノ基」と補正する。

4 第15頁第12行と第13行の間に下記を加える。

記

補正の内容

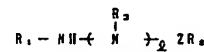
明細書について下記の通り補正する。

1 特許請求の範囲を下記の通り補正する。

記

一般式 [A] で示される化合物の少なくとも1種と一般式 [B] で示される化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料用発色現像液。

一般式 [A]



[式中、 R_1 は水素原子、カルバモイル基、アリール基、アルキル基、アシル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、複素塩基を表し、 R_2 は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、複素塩基、アミノ基、ヒドラジノ基を表し、 R_2 は水素原子、アルキル基、アリール基を表し、 Z は0又は1であり、 Z が0の時、 Z は

R_2 が表すアミノ基は置換基を有するものも含み、例えばアミノ基、メチルアミノ基、アニリノ基、*p*-アミノカルバミドアニリノ基等が挙げられる。

5 第24頁第14行に「[A]、[B]に」とあるを「[A]、[B]で」と補正する。

6 第122頁表1の最右欄の第1行に「10日間後の外観」とあるを「10後の後の外観」と補正する。

7 第122頁表1の第2欄の第6行に「ローグルコザミン塩」とあるを「D-グルコサミン塩」と補正する。

8 第132頁表3の最右欄の第1行に「分光吸収(540nm)」とあるを「分光吸収(540nm)」と補正する。

以 上

特許 第 191986 号 (自発)

昭和61年11月25日

特許庁長官 黒田 明雄 殿

1 事件の表示

昭和61年特許第191986号

2 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料用発色現像液

3 補正をする者

事件との関係 出願人

名 称 (127) 小西六写真工業株式会社

4 代 理 人 〒160

住 所 東京都新宿区西新宿七丁目10番11号

第2イトービル5階

TEL(03)361-0055(代) FAX361-0103

氏 名 (7321) 井理士 坂口 啓 昭

(ほか1名)

5 拒絶理由通知の日付 (自発)

6 補正により増加する発明の数

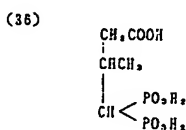
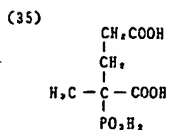
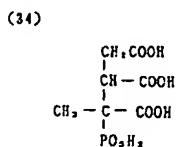
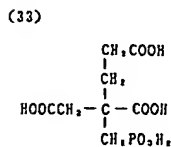
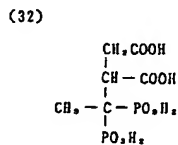
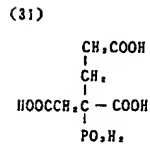
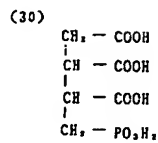
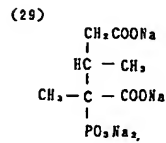
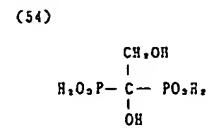
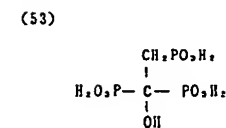
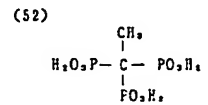
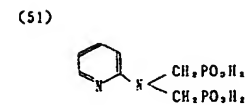
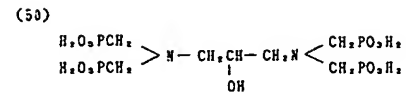
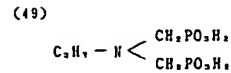
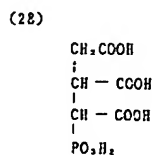
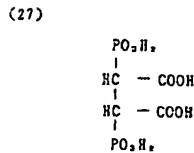
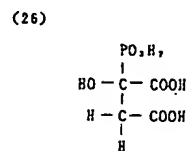
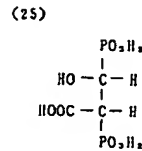
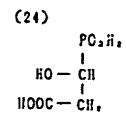
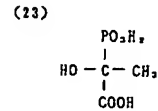
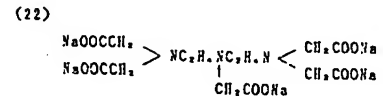
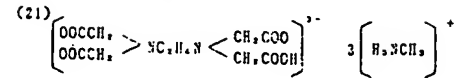
7 補正の対象

明細書(発明の詳細な説明の欄)

8 補正の内容

(1) 明細書中第52頁、第53頁、第56頁及び第57頁を各々別紙と交換する。

特開昭63-48548(39)



特開昭63-48548(40)

